

SÉRIE A, N° 478

N° D'ORDRE :

502

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
(SCIENCES)

PAR

THÉODORE KATZ

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU SYSTÈME PLOMB-
OXYGÈNE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 8 juin 1949 devant la Commission d'examen.

MM. CHAUDRON..... *Président.*

LAFFITTE } *Examineurs.*
LAVAL..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1949

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du Candidat : KATZ.

Prénom : Théodore.

Date de la soutenance : 8 juin 1949.

Numéro d'ordre : 502. Série A, n° 478.

KATZ (Théodore). — Contribution à l'étude du système plomb-oxygène. Paris, Masson, 1949. In-8°, 63 p., 25 fig., 1 pl.

Th. Sc. Doct. Univ. Paris, 1949. Sér. A, 478. N° 502.

KATZ (Théodore). — Contribution à l'étude du système plomb-oxygène. Paris, Masson, 1949. In-8°, 63 p., 25 fig., 1 pl.

Th. Sc. Doct. Univ. Paris, 1949. Sér. A, 478. N° 502.

KATZ (Théodore). — Contribution à l'étude du système plomb-oxygène. Paris, Masson, 1949. In-8°, 63 p., 25 fig., 1 pl.

Th. Sc. Doct. Univ. Paris, 1949. Sér. A, 478. N° 502.

KATZ (Théodore). — Contribution à l'étude du système plomb-oxygène. Paris, Masson, 1949. In-8°, 63 p., 25 fig., 1 pl.

Th. Sc. Doct. Univ. Paris, 1949. Sér. A, 478. N° 502.

SÉRIE A, N° 478

N° D'ORDRE :

502

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
(SCIENCES)

PAR

THÉODORE KATZ

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU SYSTÈME PLOMB-
OXYGÈNE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 8 juin 1949 devant la Commission d'examen.

MM. CHAUDRON..... *Président.*

LAFFITTE } *Examineurs.*
LAVAL..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

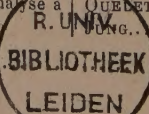
—
1949

Doyen..... M. A. CHATELET.

PROFESSEURS

L. BLARINGHEM..	T Botanique.	CHAUDRON.....	T Chimie.
G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	WYART.....	Minéralogie.
A. DENJOY	T Théorie des fonctions, et Topologie.	TEISSIER.....	T Zoologie.
L. LUTAUD.....	T Géographie physique et Géologie dynamique.	MANGENOT.....	T Biologie végétale.
E. DARMOIS	T Enseignement de Physique.	P. AUGER.....	T Physique quantique et relativité.
Robert LÉVY.....	T Physiologie comparée.		Physiologie générale.
Henri VILLAT.....	T Mécanique des fluides et applications.	MONNIER.....	T Géologie.
Ch. JACOB.....	T Géologie.	PIVETEAU.....	T Physique.
P. PASCAL.....	T Chimie générale.	ROCARD.....	Calcul différentiel.
M. FRÉCHET.....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	H. CARTAN.....	T Physiologie des fonctions.
Mme RAMART-LUCAS.	T Chimie organique.	SCHAEFFER.....	Chimie (P. C. B.).
FOCH.....	T Mécanique physique et expérimentale.	LAFFITTE.....	Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique.
PAUTHENIER.....	T Electrotechnique générale.	FAVART.....	
DE BROGLIE.....	T Théories physiques.		T Physique du Globe.
JOB.....	T Chimie générale.	COULOMB.....	T Biologie animale (P.C.B.).
PRENANT.....	T Anatomie et Histologie comparées.	M ^{me} COUSIN.....	Chimie (P.C.B.).
COMBES.....	T Physiologie végétale.	A. CHRÉTIEN....	Zoologie.
GARNIER.....	T Géométrie supérieure.	P. DRACH.....	Physique.
PÈRÈS.....	T Mécanique rationnelle.	KASTLER.....	T Arithmétique et théorie des nombres.
HACKSPILL.....	T Chimie minérale.	CHATELET.....	
LAUGIER.....	T Physiologie générale.	EPHRUSSI.....	T Génétique.
TOUSSAINT.....	T Technique aéronautique.	WURMSER.....	T Biologie physico-chimique.
M. CURIE.....	T Physique (P. C. B.).	BAUER.....	T Chimie-physique.
G. RIBAUD.....	T Hautes températures.	RIVIÈRE.....	Géologie (P. C. B.).
CHAZY.....	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	GAUTHERET.....	Biologie Végétale (P.C.B.).
CROZE.....	T Physique théorique et Physique céleste.	LUCAS.....	Physique.
DUPONT.....	T Théories chimiques.	MAX MORAND.....	Physique.
VALIRON.....	T Calcul différentiel et calcul intégral.	ARNULF.....	Optique appliquée.
BARRABÉ.....	T Géologie structurale et géologie appliquée.	A. THOMAS.....	Evolution des êtres organisés.
VAVON.....	T Analyse et mesures chimiques.	SOLEILLET.....	Physique.
G. DARMOIS.....	T Mathématiques générales.	FORTIER.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Jacques BOURCARI.	T Géographie physique et Géologie dynamique.	DANJON.....	T Astronomie.
AUBEL.....	T Chimie biologique.	FROMAGEOT.....	Chimie Biologique.
M ^{me} JOLIOT-CURIE.	T Physique générale et Radio-activité.	LAPORTE.....	Physique générale et Radioactivité.
PLANTEFOL.....	T Botanique.	JANET.....	Mathématiques générales.
CABANNES.....	T Recherches physiques.	PETIT.....	T Biologie maritime.
GRASSÉ.....	T Évolution des êtres organisés.	QUENEY.....	T Météorologie et dynamique atmosphérique.
PRÉVOST.....	Chimie organique.	GALLIEN.....	Biologie animale (P.C.B.).
BOULIGAND.....	T Application de l'analyse à la géométrie.	EICHORN.....	Biologie végétale (P.C.B.).
		DE CUGNAC.....	Biologie végétale (P.C.B.).
		LAVAL.....	Physique (P.C.B.).
		Mlle CAUCHOIS...	Chimie-Physique.
		THELLIER.....	Physique du Globe.
		AUDUBERT.....	Electrochimie.
		L'HÉRITIER.....	Génétique.
		GRIVET.....	T Radioélectricité.
		PONCIN.....	Mécanique des fluides.
		THIERY.....	T Mécanique appliquée.
		DOBREFF.....	Mathématiques générales.
		QUELET.....	Chimie (P. C. B.).
		LONG.....	Géologie.

Secrétaire...



CH. MONIER.

A MES PARENTS

A MON FRÈRE

Profondément reconnaissant.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR GEORGES CHAUDRON

A MONSIEUR RENÉ FAIVRE

Hommage respectueux.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU SYSTÈME PLOMB-OXYGÈNE

Par THÉODORE KATZ

INTRODUCTION

On peut résumer l'ensemble des travaux sur les oxydes de plomb en décrivant le diagramme plomb-oxygène (fig. 1) de la façon suivante :

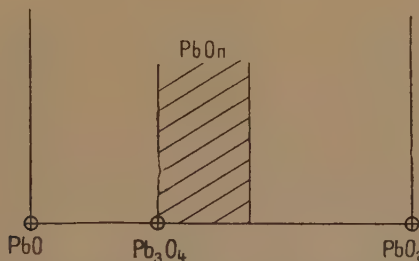


Fig. 1. — Diagramme Plomb-oxygène d'après l'ensemble des travaux antérieurs.

Entre Pb_3O_4 et $PbO_{4,57}$ s'étend, d'après certains auteurs (5), le domaine d'existence d'une phase unique.

1° Il est établi depuis longtemps que le *protoxyde de plomb* existe sous deux formes polymorphes : une variété jaune, orthorhombique, $PbO\beta$, stable à température élevée et une variété rouge, quadratique, $PbO\alpha$, stable à basse température. Mais ce n'est que tout récemment que Pamfilov (1) a montré que la transformation $PbO\alpha \rightleftharpoons PbO\beta$ est une transformation énantiotrope dont la température d'équilibre est 489° .

La question de la solubilité de l'oxygène dans ces deux phases n'est pas encore élucidée. D'après Le Blanc et Eberius (2), ces deux variétés seraient susceptibles de dissoudre de l'oxygène jusqu'à la composition $PbO_{1,10}$. Byström (3), qui a fait des mesures précises

des paramètres cristallins de ces deux phases à l'état oxydé en déduit que la solubilité de l'oxygène y est nulle ou très faible. Pamfilov (1) enfin, montre que seule la variété rouge est oxydable, la variété jaune (ou β) n'étant oxydée qu'après transformation en $\text{PbO}\alpha$.

2° A l'autre extrémité du diagramme se situe le *peroxyde*, PbO_2 , qui d'après Le Blanc et Ebérius (2) d'une part, Clark, Schieltz et Quirke (4), d'autre part, posséderait un domaine d'homogénéité s'étendant jusqu'à la composition $\text{PbO}_{1,66}$. Byström (3), au contraire, déduit de la très faible variation des paramètres, que PbO_2 ne peut subir que de petits écarts à sa composition stœchiométrique : il lui assigne une limite proche de $\text{PbO}_{1,95}$.

3° Entre le protoxyde et le peroxyde, seul le *minium*, Pb_3O_4 apparaît comme un véritable composé défini. Tous les auteurs s'accordent pour lui attribuer cette composition qui ne tolérerait que de très faibles variations.

4° A côté du minium s'étend le *domaine d'existence d'une autre phase*, à laquelle son cliché de diffraction des rayons X a fait attribuer une symétrie cubique ou pseudo-cubique, mais dont la véritable nature chimique reste très discutée.

Le Blanc et Ebérius (2) la considéraient comme une variété noire de minium, susceptible de dissoudre ou de céder de l'oxygène en phase unique entre les limites $\text{PbO}_{1,66}$ et $\text{PbO}_{1,13}$. Laffitte et Holtermann (5), qui ont fait une étude chimique très complète, admettent la formation de solutions solides entre PbO et le composé défini Pb_7O_{11} , limite qu'ils ont observée dans leurs expériences d'oxydation de PbO sous pression ou de dissociation de PbO_2 .

D'autres auteurs considèrent que deux phases coexistent dans cette région du diagramme plomb-oxygène. C'est ainsi que Rencker (7) attribue les variations de composition à l'existence de deux composés définis, Pb_3O_4 et Pb_2O_3 , possédant, comme les oxydes de fer correspondants, Fe_3O_4 et $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$, la même structure. Pour Clark et Rowan (8), il s'agit d'un mélange du composé défini Pb_5O_8 et d'une phase qu'il désigne par PbO_x . Byström (3) enfin, qui a étudié la question en cristallographe, trouve également deux phases, α et βPbO_x , dont les zones d'homogénéité s'étendraient respectivement entre 1,66 et 1,50 d'une part, entre 1,51 et 1,47 d'autre part.

Ferrari (9) a signalé l'existence d'un sous-oxyde de plomb, Pb_2O , préparé par décomposition thermique de l'oxalate de plomb. Le Blanc et Ebérius (2) et, plus récemment Mlle Siramy (10) ont montré que l'oxyde de Ferrari était en réalité la phase pseudo-cubique dont nous parlons ici.

Disposant d'une technique radiocristallographique qui permet, d'une part, de déceler de faibles concentrations d'une phase étrangère, d'autre part, de faire des mesures précises des paramètres aux petits angles de diffraction, nous avons repris ces problèmes du

point de vue cristallographique et du point de vue chimique. Nous avons essayé de déterminer de façon aussi précise que possible les limites de solubilité de l'oxygène dans les différents oxydes et de voir s'il n'apparaîtrait pas, dans les larges domaines de miscibilité soumis à notre examen, des composés définis parfaitement individualisés du point de vue structure.

Ce travail comprend trois parties :

1° *Les méthodes expérimentales.*

2° *L'étude de la phase pseudo-cubique.*

3° *L'étude des phases PbO , PbO_2 , Pb_3O_4 et d'une nouvelle phase de composition $\text{PbO}_{1,87}$.*

Dans un appendice nous exposons la théorie des clichés de Debye-Scherrer des solutions solides orthorhombiques pseudo-cubiques, nécessaire à l'intelligence du chapitre II, puis nous montrons comment des mesures de densité permettent d'étayer l'hypothèse selon laquelle la phase pseudo-cubique serait une solution solide d'insertion ou à lacunes d'oxygène.

Ce travail a été effectué au Laboratoire Central des Traitements Chimiques (C. N. R. S.) à Vitry-sur-Seine, sous la direction de M. Chaudron, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, qui m'a donné mon sujet de thèse. Je me permets de lui exprimer ici ma très vive reconnaissance.

C'est en collaboration étroite avec M. R. Faivre, Chef de Service au Laboratoire de Vitry, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de l'Aéronautique, que cette recherche a été conduite. Sans ménager son temps ni sa peine, M. Faivre m'a initié aux analyses subtiles de la cristallographie, et a mis à ma disposition son expérience et les fruits de ses propres travaux. Je le prie de trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

J'adresse mes remerciements à M. le Professeur Hackspill, membre de l'Institut, qui a bien voulu accepter le parrainage de mes travaux.

Je pense également avec reconnaissance à Mlle Siramy, dont le travail sur les oxydes de plomb a été interrompu par la maladie, et qui m'a laissé le bénéfice d'une étude préliminaire.

Enfin, je remercie bien sincèrement Mme Mondange qui a bien voulu effectuer quelques déterminations de densité des oxydes de plomb, MM. Talbot et Collongues, qui m'ont initié au maniement de la thermobalance, et mes excellents camarades et amis MM. Wallaëys et Pruna pour les multiples services qu'ils m'ont rendus.

Grâce à une subvention du Centre National de la Recherche Scientifique, j'ai pu me consacrer entièrement au travail de laboratoire.

CHAPITRE PREMIER

LES MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

A. — MÉTHODES D'ANALYSE CHIMIQUE

L'étude du diagramme plomb-oxygène nécessite évidemment des déterminations très précises de la teneur en oxygène des divers oxydes de plomb. C'est pourquoi nous avons entrepris un examen critique des méthodes de dosage.

Dans tout ce qui suit, nous caractérisons la composition des oxydes de plomb par une formule PbO_n , mettant en évidence le nombre n d'atomes d'oxygène, liés à un atome de plomb. Le protoxyde PbO , est défini par la valeur $n = 1,00$, le minium, Pb_3O_4 , par $n = 1,33$, et le peroxyde, PbO_2 , par la valeur $n = 2,00$.

a) *Dosage du plomb à l'état de chromate.* — On attaque l'oxyde par un mélange d'acide acétique et d'eau oxygénée : il se produit une réaction de double décomposition entre l'eau oxygénée et le peroxyde PbO_n , qui se dissout aisément. L'excès d'eau oxygénée est éliminé par ébullition et le plomb est précipité à l'état de chromate par addition d'un excès de chromate de potassium. Le chromate de plomb est filtré, séché et pesé.

Dans ce dosage une erreur déterminée sur le poids du plomb entraîne une erreur environ dix fois supérieure sur l'oxygène. Cette méthode indirecte n'est donc pas très bien adaptée au dosage de l'oxygène. Nous préférons de beaucoup en faire le dosage direct.

b) *Réduction par l'hydrogène.* — Cette méthode a été utilisée par Mlle Siramy dans son diplôme d'études supérieures (10). L'oxyde est chauffé dans un courant d'hydrogène à une température suffisante pour le réduire à l'état de plomb :

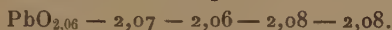


L'eau formée est entraînée par le courant d'hydrogène puis, absorbée par du chlorure de calcium dans une série de tubes tarés, que l'on pèse.

c) *Décomposition thermique.* — Tous les oxydes supérieurs, calcinés à 650° à l'air, se décomposent suivant l'équation :



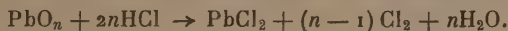
Nous avons tenté d'appliquer cette propriété au dosage de l'oxygène. La méthode statique de mesure de la perte de poids à une température donnée ne permet pas de distinguer l'oxygène des impuretés volatiles comme l'eau ou le CO_2 . C'est ainsi que pour un oxyde de composition $\text{PbO}_{1,94}$, nous avons trouvé des pertes de poids qui correspondraient aux formules de composition :



La meilleure méthode pour réaliser ce dosage par perte de poids est la pesée continue, préconisée et appliquée par M. Guichard et ses élèves. Nous avons utilisé, pour appliquer cette méthode, la thermobalance de Chévenard, qui donne des courbes enregistrées dont le tracé, très précis, permet de faire d'excellentes mesures. La courbe de la figure 2 représente la décomposition thermique, en température croissante, d'un oxyde dont la composition, déterminée par chlorométrie, peut être représentée par la formule $\text{PbO}_{1,49}$. Cette courbe fait apparaître un palier parfaitement horizontal, EF, correspondant au protoxyde PbO . A la température de fin d'expérience (680°) nous obtenons du PbO jaune ou $\text{PbO}\beta$. Nous montrons par ailleurs que cet oxyde possède toujours la composition stœchiométrique. Aussi, préférons-nous utiliser son palier EF, plutôt que celui du minium, dans nos déterminations (fig. 2).

D'autre part, entre la température ambiante (O) et 380° (B) il se produit une perte de poids continue, que nous attribuons aux impuretés volatiles. Le point B, déterminé par extrapolation, définit donc la teneur en oxygène réelle du produit initial : cette composition est évidemment sujette à une petite indétermination. Si nous effectuons la correction de variation de la poussée de l'air, provoquée par son échauffement, nous trouvons pour le point B, produit initial, $n = 1,489$, résultat qui est en excellent accord avec le dosage chlorométrique ($n = 1,490$).

d) *Méthodes chlorométriques.* — L'oxygène en excès par rapport à la composition PbO , que contient un oxyde supérieur, peut oxyder l'acide chlorhydrique en libérant du chlore, suivant l'équation :



Certains auteurs appellent cet oxygène, « oxygène actif ».

Le chlore libéré déplace l'iode d'une solution d'iodure de potassium et l'iode est dosé par une solution N/10 d'hyposulfite de sodium.

On a :

$$n = \frac{207 \cdot N \cdot x + 2\,000 \text{ P}}{2\,000 \text{ P} - 16 \cdot N \cdot x}$$

x étant le nombre de centimètres cubes d'hyposulfite, de titre N , nécessaire pour une prise d'essai d'oxyde de P grammes.

Ce dosage peut être réalisé suivant deux méthodes :

1° Dans un flacon bouché à l'émeri et préalablement débarrassé de l'air par un courant de gaz carbonique, on introduit rapidement, l'un après l'autre, la prise d'essai de l'oxyde, une solution d'iodure de potassium et de l'acide chlorhydrique ; on bouche et agite énergique-

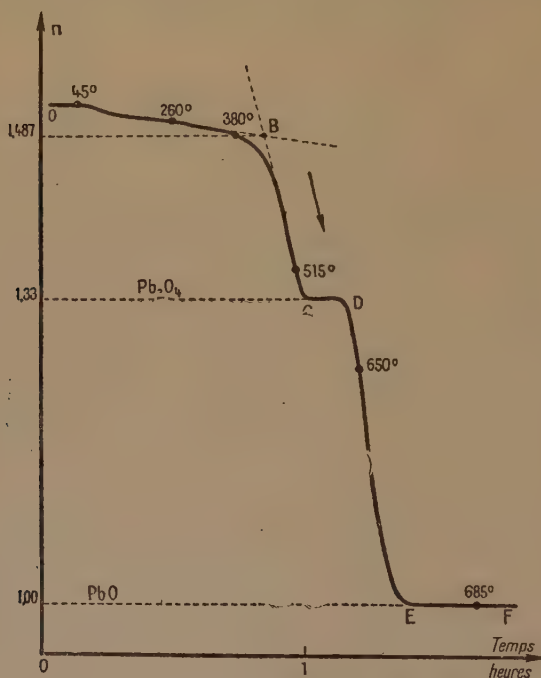


Fig. 2. — Analyse d'un oxyde de plomb, $PbO_{1,49}$, par décomposition thermique jusqu'au stade PbO , effectuée à l'aide de la thermobalance Chevenard. La partie OB de la courbe correspond aux impuretés volatiles (telles que H_2O , CO_2) du produit initial. Si l'on tient compte des variations de la poussée de l'air avec la température, on trouve, pour le point B, $n = 1,489$, ce qui est en excellent accord avec le dosage chlorométrique ($n = 1,490$).

ment à l'aide d'un agitateur mécanique. Au bout de trois heures la réaction est terminée ; on ouvre le flacon et l'on dose l'iode libéré en évitant l'entrée de l'air atmosphérique. Cette méthode a été utilisée par Muller (12) pour le dosage de l'oxygène « actif » des oxydes de manganèse. Nous avons tenté de l'appliquer aux oxydes de plomb.

C'est l'élimination complète de l'air qui rend la méthode délicate.

L'oxygène de l'air est en effet capable d'oxyder l'acide chlorhydrique : un excès de chlore, proportionnel à la durée de l'agitation est libéré. Cependant, en prenant toutes les précautions que nous venons de décrire, nous avons effectué des dosages dont la précision est tout à fait comparable à celle que donne la seconde méthode chlorométrique, due à Bunsen.

2^o *Méthode de Bunsen.* — Laffitte et Holtermann (5) ont étudié cette méthode dans leur travail relatif aux oxydes de plomb ; elle leur a donné entière satisfaction.

Nous avons utilisé l'appareil dont le schéma est représenté à la figure 3. Après avoir placé la prise d'essai dans le tube A, on introduit

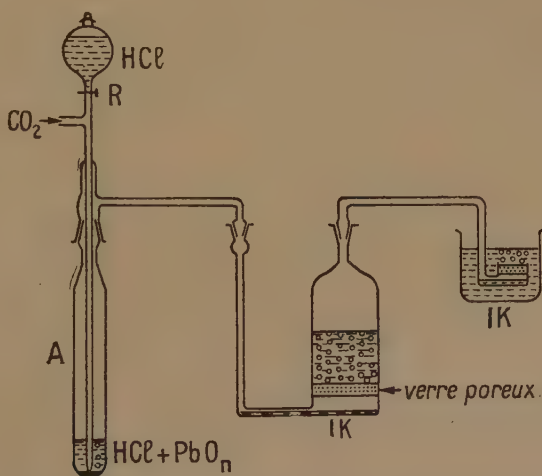
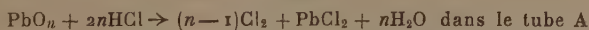


Fig. 3. — Appareil de dosage de l'oxygène, dit « actif », dans les oxydes de plomb.

Le chlore libéré par la réaction d'oxydation :



est entraîné par un courant de gaz carbonique à travers deux absorbeurs contenant des solutions d'iodure de potassium.

de l'acide chlorhydrique par le robinet R et l'on établit un courant de gaz carbonique qui entraîne le chlore libéré vers deux absorbeurs contenant une solution concentrée d'iodure de potassium (fig. 3). La solution contenue dans le second absorbeur reste incolore, ce qui témoigne de l'efficacité de l'absorption. En faisant subir au récipient A, des chauffes et des refroidissements alternés, l'opération est terminée après une heure. On observe parfois à la fin de l'expérience, une coloration verte de la solution chlorhydrique de chlorure de plomb,

ce qui semble indiquer que, malgré les chauffages successifs, un peu de chlore reste fixé par cette solution. On peut éviter ce petit accident en chauffant le tube *A* dès que l'acide chlorhydrique est introduit.

Nous contrôlons la précision absolue de la méthode en substituant 5 cm^3 d'une solution titrée de permanganate $N/10$ à la prise d'essai de l'oxyde ; cet essai constitue un dosage du permanganate dans notre appareil.

La fidélité de la méthode a été déterminée en effectuant une série de dosages :

Exemples. — Peroxyde de plomb : $n = 1,937 ; 1,941$.

Oxyde pseudo cubique : $n = 1,456 ; 1,452 ; 1,451$.

La valeur de n est connue à $\pm 0,003$ près.

Cette méthode, parfaitement reproductible et très sensible, a été utilisée constamment au cours de ce travail.

Nous avons comparé les différentes méthodes en les appliquant à l'analyse d'un même oxyde de plomb ; c'est ainsi que nous avons trouvé :

Bunsen : $n = 1,489 ; 1,494 ; 1,491$.

Muller : $n = 1,50$.

Pesée continue : $n = 1,489$ (la correction de variation de la densité de l'air avec la température ayant été effectuée).

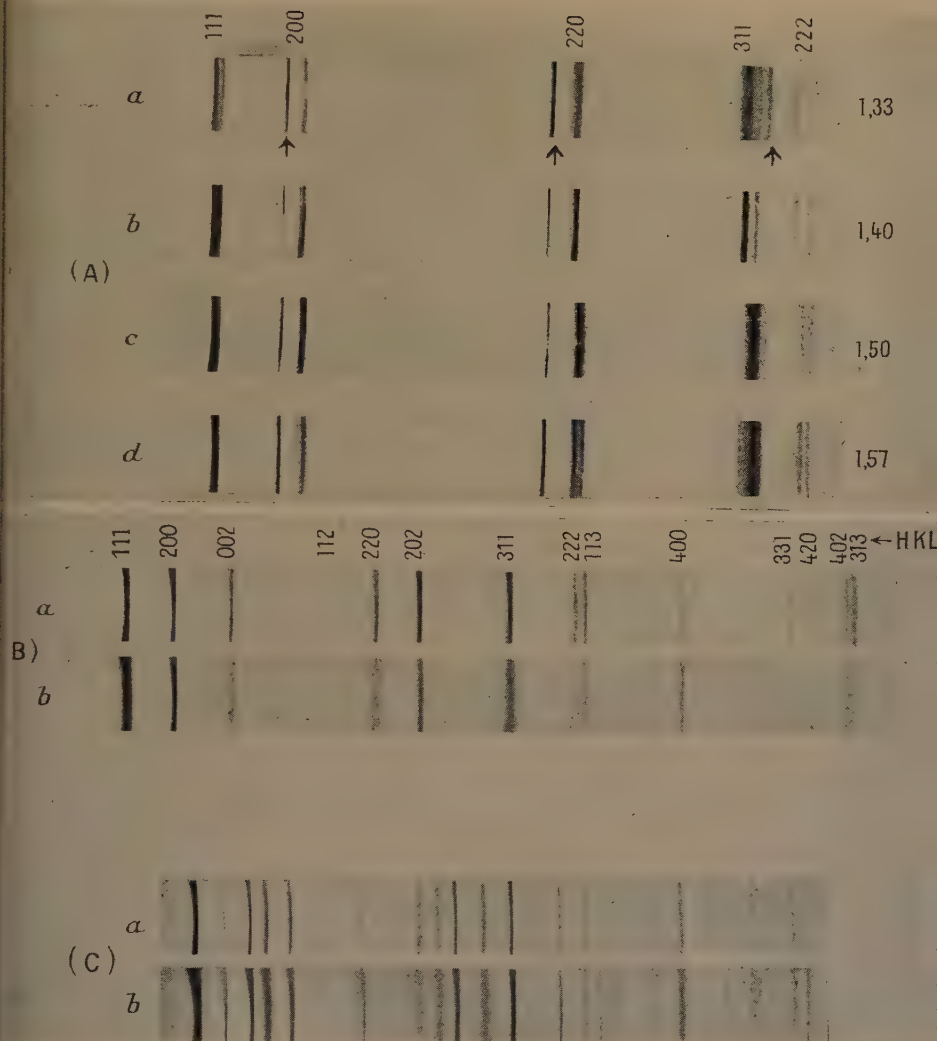
B. — TECHNIQUES DE DIFFRACTION DES RAYONS X

a) ETUDE DU MONTAGE. — 1) *Description.* — La figure 4 représente le schéma du montage que nous avons utilisé. Ce montage a été imaginé par Guinier (13) qui l'a appliqué à ses belles recherches sur la diffusion centrale. Lacombe (14) l'a utilisé dans ses études sur les alliages légers. Faivre et Chaudron ont montré l'intérêt de ses propriétés de focalisation aux petits angles (15) (16). Il comprend :

une lame de quartz courbe, orientée de façon à réfléchir sélectivement le rayonnement $K\alpha$ émis par l'anticathode ; une chambre de diffraction (type Seeman-Bohlin) sur la surface de laquelle on place l'échantillon et la pellicule photographique. La poudre à étudier est collée à l'aide d'un peu de graisse sur un support en celluloïd. Le diamètre de la chambre est de 72 mm.

2) *Etude critique.* — Ce montage possède trois propriétés remarquables, qui déterminent les conditions de son emploi :

α) Le rayonnement réfléchi par la lame cristalline est composé uniquement de la longueur d'onde que l'on veut utiliser, $\lambda K\alpha$, et de ses harmoniques. Tout le spectre continu est radicalement supprimé. On sait que la majeure partie du voile que l'on observe sur les clichés obtenus avec des chambres de faible diamètre est due aux rayons X



A. — Clichés de poudre des solutions solides pseudo-cubiques, PbO_n .

a) $n = 1,33$ (limite inférieure)

b) $n = 1,40$.

d) $n = 1,57$ (limite supérieure)

c) $n = 1,50$.

Les raies de l'étalon (NaCl) sont marquées (↑) sur le cliché (a). Observer :

1° Le déplacement d'ensemble des raies du corps par rapport aux raies de l'étalon : il traduit la variation avec n de l'arête a du pseudo-cube.

2° La variation de l'écartement des deux composantes de la raie 111 ou 222 (μ) et de la raie 00 (ϵ) avec la composition.

B. — Cliché de poudre du protoxyde rouge, PbO_x .

a) Parfaitement quadratique; b) Orthorhombique pseudo-quadratique.

C. — Cliché de poudre du minium, Pb_3O_4 .

a) Parfaitement quadratique; b) Orthorhombique pseudo-quadratique.

de courtes longueurs d'ondes appartenant à ce spectre continu. En l'absence totale de ce voile, on peut, lorsqu'on veut déceler une phase étrangère, surexposer considérablement le cliché. Notre montage est, de ce fait, d'une extrême sensibilité pour la recherche qualitative des phases.

Il permet également de faire des dosages de phases dans leurs mélanges car, les clichés, à fond très clair, qu'il donne se prêtent très bien à l'enregistrement microphotométrique.

β) Le pinceau de rayons X réfléchi sélectivement par la lame courbe est focalisé. La chambre de Seeman-Bohlin conserve, pour les faisceaux diffractés par la préparation, cette importante propriété. Une étude optique des chambres de diffraction ordinaires montre :

— que les raies sont infiniment plus larges aux petits qu'aux grands angles de diffraction ;

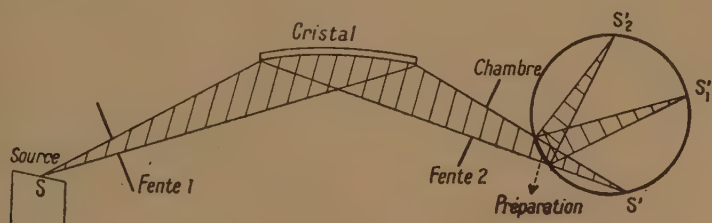


Fig. 4. — Schéma général du montage de diffraction des rayons X.

Une chambre de focalisation de Seeman-Bohlin est placée derrière un monochromateur à lame courbe. Les faisceaux diffractés par la préparation convergent, le long de petits segments verticaux de traces $S'_1 S'_2 \dots$, etc., sur la surface cylindrique de la pellicule photographique.

— que, pour les substances très absorbantes, le volume utile de la préparation est extrêmement faible pour les petits angles de diffraction.

Le montage Seeman-Bohlin-Guinier donne, au contraire, aux petits angles, des raies très fines et intenses. Cette finesse des raies aux petits angles est très précieuse dans l'étude des substances douées de pseudo-symétrie qui nécessite un pouvoir de résolution très élevé.

γ) La chambre de Seeman-Bohlin est, à diamètre égal, deux fois plus dispersive que les chambres de diffraction symétriques.

Il convient, cependant, de remarquer que ces qualités ne peuvent être utilisées, en pratique, qu'entre certaines limites. Une étude plus détaillée révèle, en effet, deux causes d'élargissement des raies :

α) L'incidence oblique des rayons diffractés sur la pellicule photographique, à double couche sensible, provoque un léger dédouble-

ment de l'image. C'est ainsi qu'un rayon, incliné à 45° , produirait un élargissement de la raie égal à l'épaisseur de la pellicule. Soit, pour les pellicules que nous utilisons : $AB = AC = 0,23 \text{ mm.}$ (fig. 5). Pratiquement nous disposons la chambre de telle sorte que le rayon diffracté sous l'angle $\theta = 15^\circ$, soit normal à la pellicule. Dans ces conditions l'élargissement des raies reste faible dans le domaine angulaire de 5° à 25° .

β) Le rayonnement réfléchi par le cristal de quartz n'est pas rigoureusement monochromatique : en raison surtout des dimensions de la source de rayons X (plusieurs $1/10 \text{ mm.}$) le cristal réfléchit à la fois les deux composantes $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du doublet $K\alpha$. Il en résulte que l'image S' de la source S (impact des électrons sur l'anticathode) est double : elle est constituée par deux images S'_1 produite par les rayons X de longueur d'onde $K\alpha_1$ et S'_2 par les rayons X de longueur d'onde $K\alpha_2$.

Faivre (16), a montré que, si l'on utilise seulement la partie du

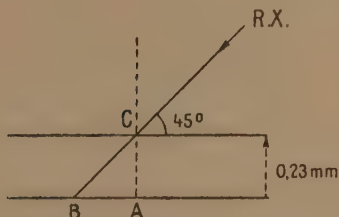


Fig. 5. — *Élargissement des raies* provoqué par l'incidence oblique des rayons diffractés sur la pellicule photographique à double couche sensible. Pour une incidence de 45° cet élargissement est égal à l'épaisseur de la pellicule, soit $0,23 \text{ mm.}$ pour les pellicules Kodak Définition.

cliché de diffraction pour laquelle le dédoublement $K\alpha_1 K\alpha_2$, provoqué par la préparation, est en sens inverse de celui qui est dû au cristal, on obtient, dans une zone assez large, une superposition suffisante des spectres $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$. La figure 4 montre la disposition à donner à la chambre de Seeman-Bohlin pour utiliser dans les meilleures conditions cette partie du cliché. Dans notre montage (quartz de Johansson de rayon $R = 300 \text{ mm.}$, réflexion $10\bar{1}1$, $\theta = 13^\circ 21'$, chambre de Seeman-Bohlin $\Phi = 72 \text{ mm.}$), les spectres $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ sont en coïncidence pour $\theta = 16^\circ$. L'élargissement des raies, dû au défaut de monochromatisation, est encore faible dans le domaine 5° - 25° , qui entoure cette position de stigmatisme chromatique.

Nous avons voulu voir s'il était possible, en pratique, d'accroître la finesse des raies en supprimant ces deux causes d'élargissement. Il faut observer que l'élargissement des raies, dû à l'imperfection du réseau des cristallites diffractants, décroît lorsque θ diminue. Aux petits angles, l'élargissement provoqué par les défauts du montage peut le dépasser. Il est alors très important d'éliminer ces défauts dans toute la mesure du possible.

b) TENTATIVES POUR ACCROÎTRE LA FINESSE DES RAIES. — Il est bien évident que la finesse des raies tient à la fois à l'état de cristallisation, à la perfection des cristaux de la substance étudiée et aux qualités optiques de la chambre de diffraction des rayons X utilisée.

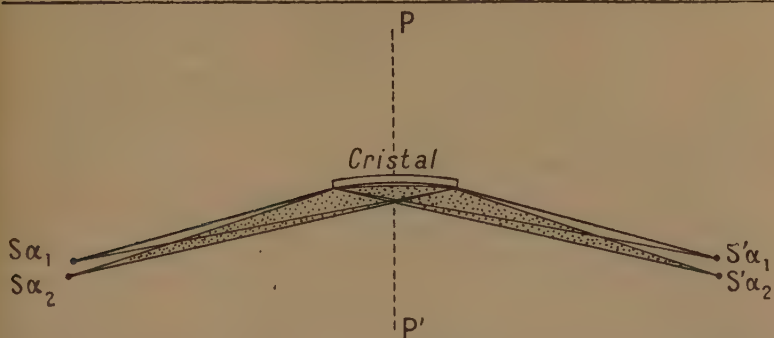


Fig. 6. — Marche des rayons $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ dans le montage à monochromateur. Les sources $S\alpha_1$ et $S\alpha_2$, comme, d'ailleurs, leurs images $S'\alpha_1$ et $S'\alpha_2$ qui peuvent être observées directement, sont nettement séparées à la surface de l'anticathode.

1) *Suppression de la double couche.* — Nous supprimons la seconde couche sensible par un traitement à l'iode après développement de la pellicule. L'expérience a montré que, pour un affaiblissement d'environ $1/3$ du cliché, on ne produit qu'une faible amélioration de la finesse des raies. La cause d'élargissement envisagée ici semble négligeable vis-à-vis des autres causes d'élargissement.

2) *Élimination de $\lambda K\alpha_2$.* — Rose (17) élimine radicalement α_2 en utilisant une chambre de diffraction symétrique et en diaphragmant à la position de focalisation, qu'il fixe à l'entrée de la chambre. Malheureusement, ce montage ne conserve pas les propriétés de focalisation qui sont indispensables aux petits angles de diffraction. Nous avons essayé d'éliminer α_2 tout en conservant la chambre de Seeman-Bohlin.

α) *Principe.* — Les propriétés de symétrie du chemin parcouru par les rayons X, par rapport au plan de symétrie PP' de la lame (fig. 6), entraînent une identité de structure de la source S, et de son image, S'. Le fait expérimental que les images $S'\alpha_1$ et $S'\alpha_2$, larges de 0,03 mm. chacune, sont séparées, dans notre montage, par une distance de 0,08 mm. (fig. 7) démontre que les points-sources $S\alpha_1$ et



Fig. 7. — Aspect de l'image double $S'\alpha_1$, $S'\alpha_2$ observée sur le cylindre de focalisation.

$S\alpha_2$, relatifs aux longueurs d'onde $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$, sont eux-mêmes séparés par une distance de 0,08 mm. Puisque les sources $S\alpha_1$ et $S\alpha_2$ sont séparées géométriquement, on peut espérer, en utilisant une anticathode « double » dont une moitié est constituée par du cuivre et l'autre par le métal M, éliminer totalement le rayonnement $K\alpha_2$. Il suffit, en effet, de disposer cette anticathode « double » de telle sorte que la position de la source $S\alpha_1$, imposée par l'orientation du cristal, se trouve sur le cuivre et que la source $S\alpha_2$ tombe sur le métal M qui émet un rayonnement ne satisfaisant pas à la condition de Bragg pour l'orientation choisie pour le cristal (fig. 8). L'expérience confirme entièrement ces prévisions.

β) *Réalisation.* — Nous avons réalisé, en pratique, des anticathodes doubles de deux types différents :

Anticathode à deux plages de même surface. — Nous usons à la lime la moitié de la surface d'une anticathode de cuivre, dont l'autre

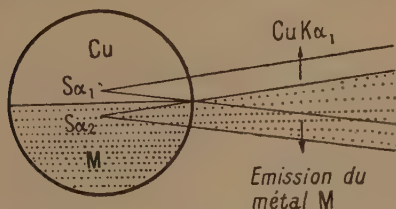


Fig. 8.

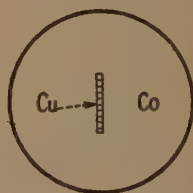


Fig. 9.

Fig. 8. — Fonctionnement d'une « anticathode double », permettant d'éliminer le rayonnement $K\alpha_2$ du cuivre.

Le cristal monochromateur réfléchit uniquement le rayonnement $CuK\alpha_1$, issu d'un point $S\alpha_1$ de l'anticathode et, le rayonnement $CuK\alpha_2$, issu d'un point différent $S\alpha_2$. Si l'anticathode double est orientée de telle façon que les électrons rencontrent au point $S\alpha_2$ non pas du cuivre, mais le métal M convenablement choisi, le cristal ne peut réfléchir aucun rayonnement $K\alpha_2$.

Fig. 9. — Anticathode à source fine associée à un cristal monochromateur.

moitié est recouverte par un vernis cellulosique. Nous déposons par électrolyse du nickel puis du cobalt sur la plage usée. La plage de cobalt est amenée au même niveau que la plage de cuivre (fig. 8).

Anticathode à trait fin. — Ce procédé permet de réduire considérablement les dimensions de la source de rayons X utilisée. Beaucoup plus délicat à mettre en œuvre que le précédent, il peut cependant être beaucoup plus efficace dans certaines applications. À l'aide d'un cheveu on trace un trait très fin de peinture sur l'anticathode de cuivre que l'on attaque ensuite par l'acide nitrique, de façon à mettre en relief une petite ligne médiane. La partie de l'anticathode attaquée est recouverte d'un dépôt électrolytique de cobalt (fig. 9).

Quelle que soit la technique utilisée, il est essentiel que la ligne de séparation Cu-Co soit parfaitement rectiligne à quelques centièmes de millimètre près.

γ) *Résultats.* — Nous avons réalisé quelques diagrammes de poudre avec le rayonnement parfaitement monochromatique, $\text{CuK}\alpha_1$, obtenu par cette technique. On observe effectivement une amélioration sensible de la finesse des raies.

Malheureusement, les anticathodes ainsi constituées ne se sont pas révélées très stables à l'usage : nous travaillions avec un tube démontable dans lequel le vide n'était pas très poussé. Une intense pulvérisation de tungstène nous astreignait à un décapage quotidien de l'anticathode : ce décapage altérerait rapidement la ligne de séparation cuivre-cobalt. Il est probable qu'avec un générateur de rayons X à vide très poussé, exigeant un nettoyage après 200 ou 300 heures de fonctionnement seulement, ce défaut de stabilité n'aurait pas eu d'aussi graves conséquences. On peut craindre, cependant, qu'il se produise, sous l'influence de l'échauffement local considérable, auquel est soumise la ligne de séparation des deux métaux, une diffusion mutuelle de ces métaux, qui compromettrait irrémédiablement la définition géométrique rigoureuse de la source de rayons X.

C. — MESURE DES PARAMÈTRES D'ÉCART A LA SYMÉTRIE-LIMITE DANS LES PSEUDO-SYMÉTRIES

1) *Calcul de la sensibilité.* — La détermination des paramètres d'écart à la symétrie-limite, dans le cas d'une pseudo-symétrie, se ramène à la mesure des écarts, ΔN , des carrés des distances des nœuds du réseau réciproque (voir appendice I) qui sont des fonctions simples de ces paramètres. Comment varie la sensibilité de cette mesure avec l'angle de diffraction ?

Calculons la variation $\Delta\theta$ de l'angle de diffraction correspondant à une variation ΔN donnée de N . Si l'on différencie la relation de Bragg par rapport à l'équidistance a des plans réticulaires et à l'angle de diffraction θ (λ étant constante), il vient :

$$2da \cdot \sin \theta + 2a \cdot \cos \theta \cdot d\theta = 0$$

et :

$$d\theta = -\frac{da}{a} \cdot \operatorname{tg} \theta.$$

Remplaçons dans cette équation a_{hkl} par sa valeur, tirée de l'équation de définition :

$$a_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{N_{hkl}}} \quad \text{ou} \quad a_{hkl} = N_{hkl}^{-1/2}$$

Il vient :

$$da = -1/2 \cdot N^{-3/2} \cdot dN = -1/2 \cdot a^3 \cdot dN$$

et :

$$\frac{da}{a} = -1/2 \cdot a^2 \cdot dN ;$$

et comme d'après l'équation de Bragg :

$$a^2 = \frac{\lambda^2}{4} \cdot \frac{1}{\sin^2 \theta} ,$$

il vient :

$$\frac{da}{a} = -\frac{\lambda^2}{8} \cdot \frac{1}{\sin^2 \theta} \cdot dN .$$

On a donc :

$$d\theta = \frac{\lambda^2}{4} \cdot \frac{1}{\sin^2 \theta} \cdot dN$$

et finalement :

$$\Delta\theta = \frac{\lambda^2}{4 \sin^2 \theta} \cdot \Delta N . \quad (1)$$

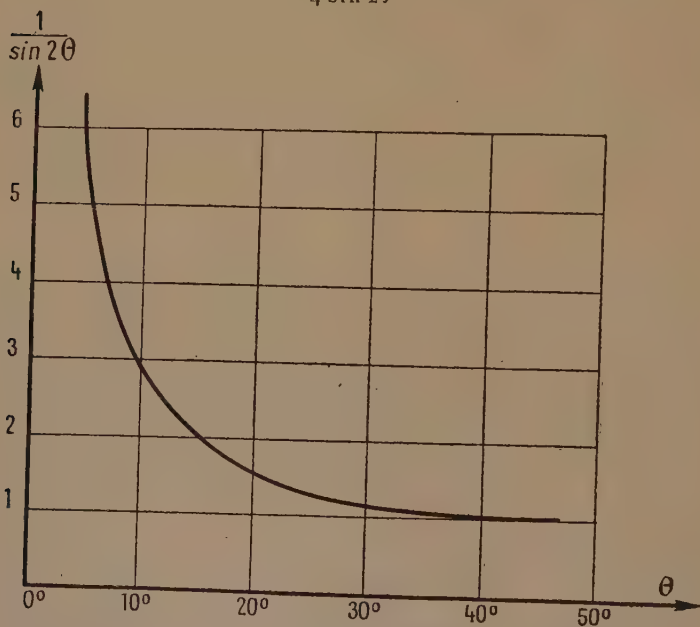


Fig 10. — Variation de la sensibilité des mesures de pseudo-symétrie en fonction de l'angle de diffraction θ pour l'anticathode de cuivre.

La sensibilité est définie par le rapport :

$$\frac{\Delta\theta}{\Delta N} = \frac{\lambda^2}{4} \cdot \frac{1}{\sin^2 \theta} .$$

La courbe montre que cette sensibilité est grande aux très faibles angles de diffraction.

On voit immédiatement que le rapport $\Delta\theta/\Delta N$ croît indéfiniment lorsque θ tend vers 0 ou vers $\pi/2$. La courbe de la figure 10 montre l'extrême sensibilité théorique des mesures aux petits angles de diffraction.

Il résulte de cette étude que les clichés de Debye-Scherrer sont particulièrement sensibles aux pseudo-symétries, soit aux petits angles, soit aux grands angles de diffraction. L'étude aux petits angles est, de beaucoup la plus facile car elle concerne les raies dont le mécanisme de dissociation par pseudo-symétrie est le plus simple. Elle n'est possible, bien entendu, que si l'on possède une chambre de diffraction à pouvoir séparateur élevé.

2) *Principe des mesures.* — La position d'une raie est déterminée par interpolation entre deux raies de chlorure de sodium qui nous sert d'étalon et dont le paramètre cristallin a été pris égal à : $a = 5,6273 \text{ \AA}$ (Straumanis).

Pour pointer les raies nous avons utilisé deux méthodes :

α) *L'enregistrement microphotométrique.* — Dans le cas de l'oxyde pseudo-cubique, qui présente des petits dédoublements des raies, nous avons dû opérer sur un agrandissement du cliché : Il n'était pas possible, en effet, de réduire le spot d'exploration du microphotomètre pour obtenir un pouvoir séparateur suffisant. Nous

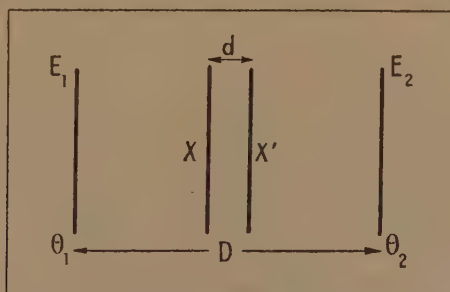


Fig. 11. — Détermination de l'intervalle angulaire des raies XX' , par interpolation linéaire entre deux raies-étalon E_1 et E_2 .

avons rapidement abandonné cette méthode par suite du grand nombre de manipulations qu'elle exige.

β) *Pointé sur la projection* du cliché obtenue avec un appareil agrandisseur dont l'optique est excellente. On pointe les deux bords de la raie et c'est au milieu de ces deux pointés que l'on rapporte la mesure. Cette méthode très rapide est également très précise.

Calcul d'interpolation. — Soient E_1 et E_2 deux raies-étalons séparées par la distance D , mesurée en millimètres, et soient θ_1 et θ_2 les angles de diffraction correspondant à ces deux raies. E_1 et E_2 enca-

drent les raies X et X' du corps à étudier. Si X et X' sont séparées par une distance d , mesurée en millimètres (fig. 11), l'intervalle angulaire, qui sépare les raies X et X' , s'exprime par :

$$\Delta\theta = (\theta_2 - \theta_1) \frac{d}{D}. \quad (2)$$

$\Delta\theta$ étant ainsi déterminé, on calcule facilement la variation ΔN du carré du module du vecteur réciproque, en appliquant l'équation (1), soit :

$$\Delta N = \frac{4 \sin 2\theta}{\lambda^2} \cdot \Delta\theta. \quad (1')$$

Nous prenons pour θ la valeur qui correspond au réseau-limite. On voit que l'on effectue ainsi une mesure différentielle dans laquelle la différence $\theta_2 - \theta_1$, connue avec une très grande précision, est utilisée comme unité.

Précision des mesures, calcul d'erreur. — Désignons par δD , δd et $\delta\Delta\theta$ les erreurs absolues maxima dont sont entachées les mesures de D , d et $\Delta\theta$. L'erreur relative sur $\Delta\theta$ est, si l'on applique l'équation (2), en tenant compte de ce que l'erreur sur $(\theta_2 - \theta_1)$ est négligeable par rapport aux autres erreurs,

$$\frac{\delta\Delta\theta}{\Delta\theta} = \frac{\delta d}{d} + \frac{\delta D}{D}.$$

A titre d'exemple nous avons pointé cinq fois les raies du cliché d'un oxyde de plomb pseudo-cubique, $\text{PbO}_{1,57}$. On observe sur le cliché les raies cubiques 111 et 200; chacune de ces raies est dédoublée. Nous nous proposons de mesurer l'intervalle d'angle $\Delta\theta$ entre les composantes des raies cubiques et l'erreur relative dont est entachée cette mesure. Ces déterminations se résument ainsi :

$$(111) : d = 2,3 \pm 0,1 \text{ mm.}$$

$$(200) : d = 5,0 \pm 0,1 \text{ mm.}$$

et :

$$D = 57 \pm 0,15 \text{ mm.}$$

Il en résulte que l'erreur relative $\frac{\delta\Delta\theta}{\Delta\theta}$ ou, en vertu de la relation (1') dans laquelle $\frac{4 \sin 2\theta}{\lambda^2}$ peut être considéré comme constant, l'erreur relative sur ΔN est de 2 0/0 dans un cas favorable et de 4 0/0 dans un cas défavorable. Les paramètres différentiels d'écart à la symétrie-limite, proportionnels à ΔN , sont connus avec la même précision relative.

CHAPITRE II

ÉTUDE DES SOLUTIONS SOLIDES DE TENEURS LIMITES

$\text{PbO}_{1,33}$ ET $\text{PbO}_{1,57}$

Après une étude bibliographique et une étude qualitative préliminaire, il nous est apparu que ce système se présente sous deux aspects différents suivant le côté par lequel on l'aborde : alors que les produits préparés à partir des oxydes inférieurs (oxydation de PbO , décomposition de l'oxalate, du carbonate ou de l'hydrate à l'air) semblent appartenir à une large zone de solutions solides homogènes, les produits préparés à partir des oxydes supérieurs, c'est-à-dire, en pratique, par décomposition ou par réduction de PbO_2 , semblent avoir une constitution plus complexe. Aussi est-il particulièrement important de décrire de façon très précise les modes de préparation des corps étudiés.

A. — MÉTHODES DE PRÉPARATION ET ÉTUDE QUALITATIVE DES SOLUTIONS SOLIDES HOMOGÈNES

a) Dans toutes nos préparations nous nous sommes attaché à utiliser des matières premières aussi pures que possible. Voici les produits que nous avons le plus couramment employés :

1° *Le peroxyde de plomb*, PbO_2 , « pur pour analyses », du commerce, contient fréquemment un peu de minium. Nous éliminons facilement ce minium en attaquant l'oxyde puce par de l'acide acétique bouillant. L'acide acétique dissout en effet le plomb divalent du minium en laissant un résidu de PbO_2 .

2° *Le carbonate de plomb*, CO_3Pb , est préparé par double décomposition, à l'ébullition, du bicarbonate de sodium, CO_3NaH , et d'acétate de plomb. Il est nécessaire, en effet, d'opérer dans un milieu qui ne soit pas trop basique pour éviter la formation des carbonates basiques plus ou moins bien définis. Nous contrôlons que la préparation est correcte en effectuant un cliché de rayons X.

3° *L'hydrate de plomb* est précipité par la soude au sein d'une solution diluée d'un sel de plomb.

4° *L'oxalate de plomb* est obtenu par double décomposition de solutions bouillantes d'acétate de plomb et d'oxalate d'ammonium.

b) *Préparation de Pb_2O_3* . — Si l'on chauffe de l'oxalate de plomb à 300° à l'air, on obtient au bout de 48 heures, un produit brun, un peu plus riche en oxygène que le minium. Ce produit est grossièrement hétérogène : sa coloration n'est pas uniforme ; l'analyse chimique donne des résultats erratiques ; son cliché de Debye-Scherrer est formé de raies très floues. Il ne contient plus, cependant, la moindre trace d'oxalate ou de carbonate de plomb, et les rayons X ne mettent en évidence aucun autre oxyde de plomb que celui qui a été signalé pour la première fois par Le Blanc et Eberius (2), puis par Laffitte et Holtermann (5). Cet oxyde possède un cliché de rayons X qui représente un réseau à faces centrées (F), cubique en première approximation. L'aspect de ce cliché est très frappant : certaines raies sont beaucoup plus larges que leurs voisines. De façon plus générale, la largeur des raies ne croît pas avec θ suivant la loi habituelle aux substances mal cristallisées ou chimiquement hétérogènes. Nous montrerons plus loin que cet aspect caractérise un réseau cristallin pseudo-symétrique.

Mlle Siramy a montré que si l'on prolonge la calcination à l'air de cet oxyde, il devient de plus en plus foncé, cependant que sa teneur en oxygène augmente. Cette teneur tend vers une limite, pratiquement atteinte au bout de 1 mois. La phase possède alors très exactement la composition Pb_2O_3 . Elle est brun foncé, presque noir, et son cliché de Debye-Scherrer, à raies très fines, montre qu'elle est orthorhombique pseudo-cubique.

La décomposition du carbonate de plomb est un peu plus complexe : un chauffage à 250° pendant 24 heures fournit une poudre blanche, dont le radiogramme est différent de celui du carbonate. Il s'agit très probablement d'un carbonate basique de plomb, car la précipitation d'un sel de plomb par le carbonate de potassium conduit à un produit identique. Chauffé à 300° à l'air, le carbonate de plomb se décompose et s'oxyde pour donner l'oxyde pseudo-cubique, Pb_2O_3 , exactement dans les mêmes conditions que l'oxalate. Ces résultats sont en excellent accord avec les conclusions de Nicol (18) qui a récemment étudié, par pesée continue, la décomposition du carbonate de plomb.

Enfin, nous avons préparé l'oxyde pseudo-cubique par chauffage d'hydroxyde de plomb à 300° à l'air : dans ce cas encore, le produit est très hétérogène après un chauffage de courte durée.

c) *Variations de la composition en phase unique*. — C'est la phase de composition Pb_2O_3 , préparée à partir de l'oxalate de plomb, qui a servi de point de départ à toutes nos expériences. Nous avons pu montrer que cette phase peut subir d'importantes variations de composition, soit par réduction ménagée, soit par oxydation lente, sans qu'aucune phase nouvelle apparaisse.

1° *Expériences de dissociation dans une enceinte vide.* — Nous avons chauffé la phase Pb_2O_3 à 300° dans une enceinte vidée par pompage intermittent des gaz dégagés. Nous obtenons ainsi des phases d'autant plus pauvres en oxygène et de couleur d'autant plus claire que la durée de l'opération est plus grande. Ce traitement ne permet pas de dépasser la limite $\text{PbO}_{1,40}$. Nous nous sommes efforcé de dépasser ce stade de la réduction en opérant à 320° . Dans ces conditions, l'oxyde est toujours mélangé à du minium, Pb_3O_4 , produit normal de sa destruction.

2° *Expériences de réduction par l'hydrogène.* — *Détermination de la limite inférieure de la zone des solutions solides homogènes.* — Nous avons essayé de réduire par l'hydrogène la phase Pb_2O_3 à une température, aussi basse que possible. A 200° la réaction ne se

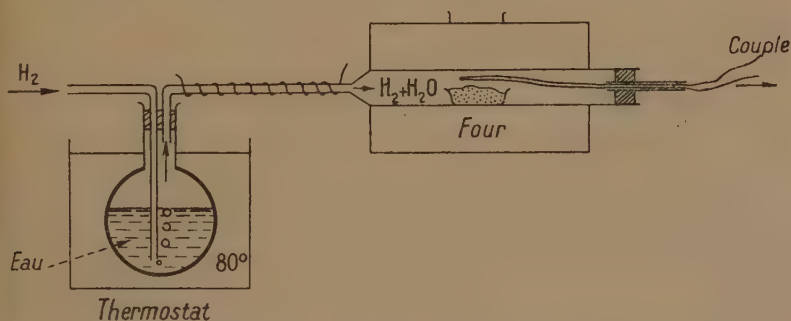


Fig. 12. — Schéma de l'appareil de réduction des oxydes de plomb par un courant d'hydrogène chargé de 50 o/o de vapeur d'eau.

Le même appareil permet également de les oxyder en phase unique à l'aide des mélanges d'oxygène et de 50 o/o de vapeur d'eau. La vapeur d'eau favorise les réactions, en phase unique, à basse température.

produit pas. Si l'on élève un peu la température, la réduction s'amorce, mais elle est si rapide que l'on obtient presque immédiatement un mélange complexe d'oxydes inférieurs.

Mlle Siramy a montré que la présence de vapeur d'eau favorise la réduction à basse température. Dans nos expériences, nous chauffons Pb_2O_3 à $200^\circ \pm 1^\circ$ dans un courant d'hydrogène et de vapeur d'eau, très riche en vapeur d'eau. Le mélange est effectué en faisant barboter de l'hydrogène dans un saturateur maintenu à 80° à l'aide d'un thermostat (fig. 12). Le rapport $\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}$ est ainsi fixé approximativement à la valeur un. Dans ces conditions l'oxyde évolue jusqu'à la composition $\text{PbO}_{1,33}$ (ou Pb_3O_4) sans qu'aucune phase nouvelle apparaisse. Cette composition est atteinte au bout de 3 heures envi-

ron. Le produit possède alors une coloration rouge-brique, qui se distingue d'ailleurs de la coloration rouge-orangé du minium.

Si l'on prolonge cette expérience, on obtient un mélange d'oxyde pseudo-cubique, de minium et de protoxyde, PbO . Il faut admettre que la phase pseudo-cubique, obtenue par une réduction suffisamment poussée pour donner les oxydes inférieurs, est bien la limite inférieure des solutions solides. Or les paramètres cristallins, qui la caractérisent, mesurés à l'aide des clichés de Debye-Scherrer, sont les mêmes que ceux de la phase de composition $PbO_{1,33}$, obtenue au bout de 3 heures d'expérience. *La limite inférieure de la zone d'homogénéité est bien définie par la composition $PbO_{1,33}$, c'est-à-dire Pb_3O_4 (minium).*

3° *Oxydation de la phase Pb_2O_3 . — Détermination de la limite supérieure de la zone des solutions solides homogènes.* — La vapeur d'eau favorise tout aussi bien l'oxydation que la réduction de la phase Pb_2O_3 ; chauffée pendant 3 jours et à 300° dans un courant d'oxygène chargé de vapeur d'eau cette phase s'oxyde en effet jusqu'à la composition $PbO_{1,57}$. Des expériences de plus courte durée donnent toutes les compositions intermédiaires entre Pb_2O_3 et $PbO_{1,57}$ (ou Pb_7O_{11}). Ces phases sont un peu plus foncées que la phase Pb_2O_3 .

Grâce à nos clichés de rayons X, qui permettent de déceler de très faibles proportions d'une phase étrangère, nous avons pu vérifier, de façon très précise, que cette composition Pb_7O_{11} est bien la limite supérieure de la zone d'homogénéité. Nous avons, en effet, essayé soit de peroxyder la phase Pb_7O_{11} , soit de préparer des solutions solides pseudo-cubiques à partir de PbO_2 , c'est-à-dire à partir d'un oxyde plus riche en oxygène.

α) *Expériences d'attaque par les acides.* — Attaquée par l'acide nitrique dilué, la phase Pb_7O_{11} laisse un résidu noir, nettement plus riche en oxygène que la phase initiale. Ce traitement, selon certains auteurs, oxyderait $PbO_{1,57}$ en phase homogène jusqu'à la composition $PbO_{1,66}$.

Nous avons pu montrer (voir chapitre III) en substituant un acide faible, non oxydant (acide acétique), à l'acide nitrique dilué ($d = 1,2$), que cette action n'est pas une oxydation, mais simplement une dissolution du plomb divalent accompagnée du dépôt d'un résidu constitué par une nouvelle phase, de composition $PbO_{1,87}$. Lorsque cette dissolution est incomplète, on aboutit à un mélange de la phase pseudocubique initiale et de cette nouvelle phase.

β) *Décomposition thermique de PbO_2 .* — La décomposition thermique de PbO_2 que nous étudions en détail un peu plus loin, conduit intermédiairement à l'oxyde pseudo-cubique. Nous avons réussi à effectuer cette décomposition à 300° dans un courant d'oxygène et de vapeur d'eau. Nous avons ainsi obtenu un mélange de PbO_2 et

d'oxyde pseudo-cubique. La détermination précise des constantes cristallines de cette dernière phase conduit à lui attribuer la composition $\text{PbO}_{1,57}$, c'est-à-dire Pb_7O_{11} . Il est évident que cette phase, obtenue depuis les oxydes supérieurs et en présence d'un excès de PbO_2 , représente bien la limite supérieure de la zone d'homogénéité.

Nous avons donc pu montrer, sur des produits préparés de façon très différente, que la limite supérieure de la zone de solutions solides que nous étudions ici, est définie par la composition $\text{PbO}_{1,57}$, c'est-à-dire Pb_7O_{11} . Cette conclusion s'accorde parfaitement avec celle de Laffitte et Holtermann qui, dans leurs belles expériences d'oxydation sous des pressions élevées, sont parvenus très exactement à la même limite supérieure.

B. — ÉTUDE QUANTITATIVE DES SOLUTIONS SOLIDES

APPARTENANT AU DOMAINE $\text{PbO}_{1,33}$ — $\text{PbO}_{1,57}$

DU DIAGRAMME PLOMB-OXYGÈNE

a) *Interprétation qualitative du cliché Debye-Scherrer.* — La planche A représente quelques diagrammes de poudre des solutions solides dont la teneur en oxygène est comprise entre $n=1,33$ et $n=1,57$. Ces clichés montrent que le réseau de ces solutions solides est, en première approximation, cubique à faces centrées. Un examen plus attentif révèle cependant que chaque raie est formée de plusieurs raies très voisines. Cette structure fine des raies s'interprète parfaitement si l'on admet que le réseau de la substance étudiée est pseudo-cubique. Il suffirait de déformer légèrement ce réseau dont la symétrie réelle est faible, pour qu'il acquière la symétrie cubique.

Dans sa théorie du cliché Debye-Scherrer des substances douées de pseudo-symétrie, R. Faivre (19) classe les pseudo-symétries en pseudo-symétries simples, résultant de la dégénérescence d'un seul élément de symétrie indépendant et en pseudo-symétries composées qui se traduisent, au contraire, par la dégénérescence de plusieurs éléments de symétrie indépendants. Une pseudo-symétrie composée peut toujours être considérée comme une suite de pseudo-symétries simples. Il y a sept cas, seulement, de pseudo-symétries simples et R. Faivre prévoit, dans chacun de ces cas, les positions et, moyennant certaines hypothèses, les intensités relatives des raies du réseau réel, issues d'une même raie du cliché de Debye-Scherrer du réseau-limite.

Il est très facile de déterminer la symétrie vraie de la phase pseudo-cubique que nous étudions ici en comparant l'aspect du cliché expérimental à celui que laisse prévoir l'étude théorique des différents réseaux pseudo-cubiques. La figure 13 montre que l'examen des deux premières raies du cliché (raies 111 et 200) permet

d'éliminer les deux seuls cas de pseudo-symétrie simple pouvant affecter un réseau cubique. Par contre, le cliché théorique d'un réseau orthorhombique pseudo-cubique (pseudo-symétrie composée) correspond bien, pour ses deux premières raies, au cliché expérimental. L'étude détaillée des autres raies confirme en tous points cette interprétation.

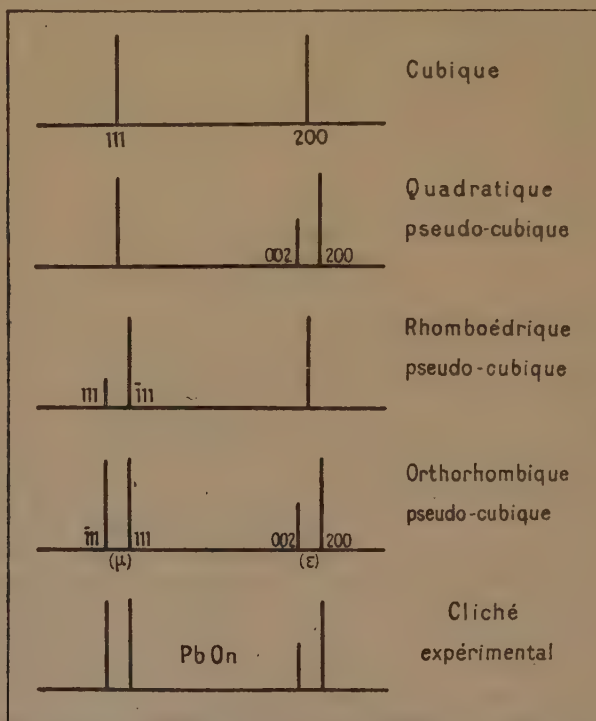


Fig. 13. — Comparaison de la structure fine des deux premières raies (ou de leurs ordres supérieurs) du cliché expérimental de PbO_n ($1,33 < n < 1,57$) avec celle que prévoit la théorie pour des substances quadratiques, rhomboédriques ou orthorhombiques, pseudo-cubiques. La symétrie orthorhombique interprète parfaitement le cliché expérimental.

b) *Interprétation quantitative.* — Dans un appendice, nous développons les raisonnements qui permettent de prévoir les positions et les intensités relatives des raies du cliché de Debye-Scherrer d'une substance orthorhombique pseudo-cubique qui sont issues d'une même raie du réseau cubique limite. Retenons ici les conclusions essentielles qui se dégagent de cette étude.

Nous considérons la petite déformation qui permet d'amener le

réseau cubique idéal en coïncidence avec le réseau réel, orthorhombique, comme une déformation complexe, que l'on peut décomposer en deux déformations simples : la première conduit de la symétrie cubique à la symétrie quadratique et peut être symbolisée par la suppression de l'axe ternaire indépendant; la deuxième amène le réseau de la symétrie quadratique à la symétrie orthorhombique et se traduit par la dégénérescence de l'axe principal quaternaire en un axe binaire.

Ces déformations sont définies quantitativement par deux paramètres différentiels indépendants : le paramètre ε mesure la déformation de la maille parallèlement à l'axe $\vec{c}$ (001); le paramètre μ qui mesure la déformation dans le plan de base (001), au cours de laquelle les carrés contenus dans ce plan deviennent des losanges. ε représente l'écart à la symétrie cubique d'une maille quadratique fictive intermédiaire; μ représente l'écart de la maille orthorhombique à la symétrie quadratique. Par convention, et pour simplifier les calculs, nous choisissons les réseaux-limites de façon que le module du vecteur $\vec{A}$, $|\vec{A}| = R_{100}$, distance à l'origine des nœuds 100 du réseau réciproque, soit conservé au cours des déformations successives. Si les vecteurs $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$, tels que $|\vec{a}| = |\vec{b}| = a$, et $\vec{a} \cdot \vec{c} = \vec{b} \cdot \vec{c} = 0$ désignent les translations élémentaires définissant le réseau orthorhombique direct, notre convention s'exprime, dans le réseau direct, par la relation :

$$a_{\text{cub.}} = a_{\text{quadrat.}} = a \cdot \sin \gamma_{\text{orth.}}$$

γ désignant l'angle $\widehat{(\vec{a}, \vec{b})}$ du losange de base du prisme orthorhombique.

Les paramètres d'écart à la symétrie cubique s'expriment par les relations :

$$\begin{cases} \varepsilon = 1 - \frac{a^2}{2c} \sin^2 \gamma \\ \mu = \cos \gamma. \end{cases}$$

Les paramètres ε et μ , s'annulent bien lorsque la maille orthorhombique devient cubique vraie, car dans ce cas :

$$\gamma = \frac{\pi}{2} \quad \text{et} \quad |\vec{a}| = |\vec{c}|.$$

La détermination expérimentale de ces paramètres est très simple. Les distances qui séparent les composantes, issues d'une même raie du réseau cubique limite, sont, en effet, des fonctions simples de ε et de μ et des indices hkl des raies cubiques. Sur nos clichés, qui ne

permettent d'étudier convenablement que les raies comprises dans l'intervalle angulaire 0° - 30° , nous pouvons effectuer des mesures de ϵ et μ sur les six raies suivantes :

$$111 - 200 - 220 - 311 - 222 - 400.$$

Comme 222 et 400 sont respectivement le second ordre de 111 et 200, il suffit évidemment de faire la théorie des quatre premières raies pseudo-cubiques. L'application du tableau final de l'appendice I à ces quatre raies conduit à la figure 14 qui indique les positions et les intensités relatives de toutes les composantes orthorhombiques. Il est évident que les positions relatives de celles-ci dépendent

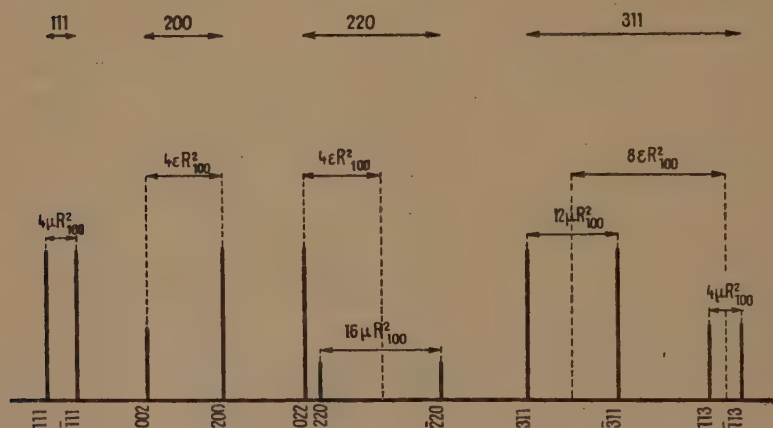


Fig. 14. — *Structure fine des premières raies du cliché Debye-Scherrer d'une substance orthorhombique, pseudo-cubique.*

Les écartements des composantes d'une raie sont des fonctions linéaires des paramètres d'écart ϵ et μ . Les hauteurs des traits mesurent les intensités relatives de ces composantes au sein d'une même raie.

des valeurs relatives des paramètres ϵ et μ . Pour que la figure soit facile à lire, nous l'avons dessinée en supposant arbitrairement que μ est petit vis-à-vis de ϵ .

La mesure est d'abord effectuée sur 111 (et 222), sur 200 (et 400), ce qui donne les valeurs de μ et de ϵ . A l'aide de ces valeurs, nous interprétons l'aspect des raies cubiques 220 et 311 et nous identifions les composantes qui les constituent. La mesure des écartements de ces composantes nous permet, à l'aide du schéma théorique de la figure 14, de déterminer de nouvelles valeurs de ϵ et de μ . Les valeurs finalement adoptées pour ϵ et μ sont les valeurs les plus probables résultant de cet ensemble de mesures effectuées sur un même cliché.

Ainsi, la notion de déformation, amenant le réseau limite en coïncidence avec le réseau pseudo-symétrique, conduit à définir des paramètres dont la mesure différentielle permet d'atteindre une sécurité et une précision que l'on ne pourrait escompter des mesures classiques des paramètres cristallins.

Ces paramètres définissent seulement la forme de la maille. Ses dimensions absolues sont définies par l'arête a du pseudo-cube dont la valeur précise peut être mesurée à l'aide des clichés Debye-Scherrer. Dans le cas qui nous occupe, elle a été déterminée à partir des raies 200 et 400, qui, par définition du réseau-limite, ne se déplacent pas au cours de la déformation envisagée. Une théorie plus complète permet, d'ailleurs, d'effectuer cette détermination à partir de toutes les raies du cliché que l'on peut observer (19).

c) *Etude des variations des trois paramètres a , ϵ et μ en fonction de la composition des solutions solides.* — La figure 15 met en évidence les variations des paramètres a , μ et ϵ en fonction de la composition dans le domaine des solutions solides homogènes que nous avons défini au paragraphe précédent. La parfaite régularité des variations de a et de μ avec la composition confirme bien l'existence entre les compositions $n = 1,33$ et $n = 1,57$ (ou Pb_7O_{11}) d'un domaine parfaitement continu de solutions solides.

La courbe de variations de ϵ est moins simple. Elle passe en effet par un minimum pour la composition remarquable $n = 1,50$ soit Pb_2O_3 . L'allure de cette courbe et le rôle que joue la composition $n = 1,50$, qui satisfait à la formule simple Pb_2O_3 , suggèrent l'interprétation suivante : — les solutions solides étudiées, désordonnées lorsque leur composition s'éloigne de celle de Pb_2O_3 (arcs ab et cd), sont capables de s'ordonner autour de cette composition ; les arcs de courbe mb et mc représentent des solutions solides partiellement ordonnées et dont l'état d'ordre croît progressivement lorsque leur point figuratif se déplace de b et de c vers m . La solution solide de composition Pb_2O_3 correspond à l'état d'ordre maximum.

Cette interprétation a l'avantage de concilier la contradiction apparente entre les variations si régulières de a et surtout du paramètre différentiel μ en fonction de la composition, qui imposent la notion de solutions solides continues, et l'allure compliquée de la courbe des variations de ϵ . Dans notre interprétation, l'anisotropie des déformations du réseau suffit à expliquer l'insensibilité du paramètre μ aux phénomènes d'ordonnement : ϵ , sensible à l'ordre, mesure des déformations parallèles à $\vec{c}(001)$; μ , pratiquement insensible à l'ordre, mesure des déformations dans le plan perpendiculaire, $\vec{a}, \vec{b}(001)$.

Nous verrons un peu plus loin que cette interprétation a le mérite de rassembler tous les faits expérimentaux, apparemment contradic-

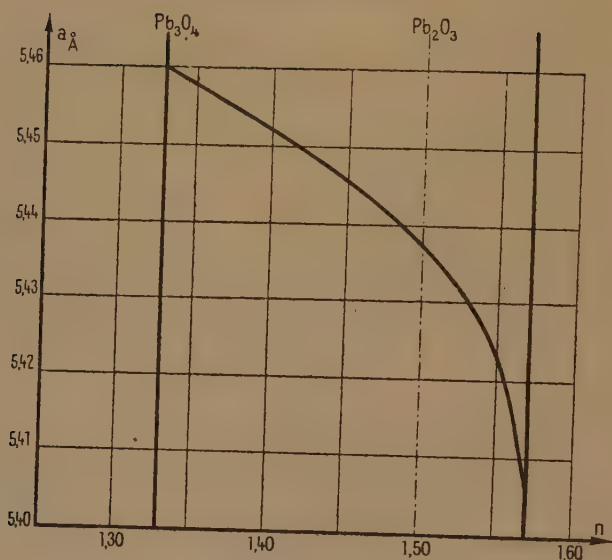


Fig. 15 (a).

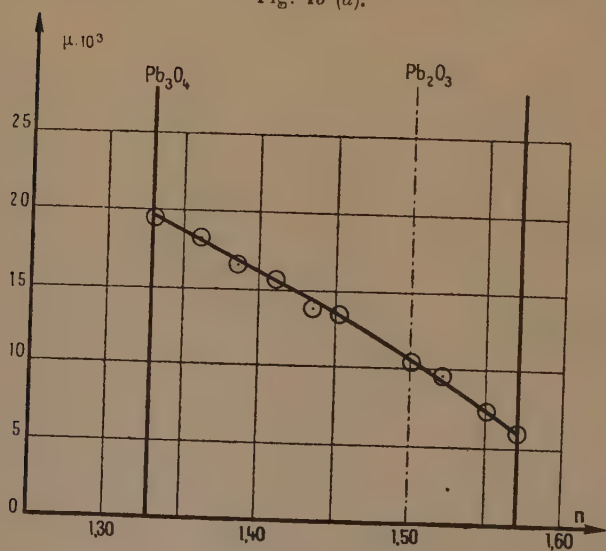
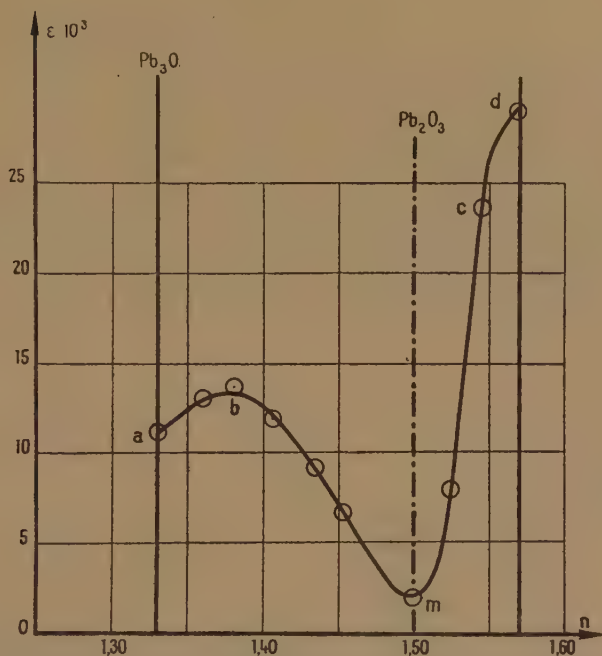
Fig. 15 (μ).

Fig. 15 (a), (μ), (ϵ). — Variations de l'arête a du pseudo-cube et des paramètres μ et ϵ d'écart à la symétrie cubique avec la composition, n , de la phase $PbOn$ ($1,33 < n < 1,57$). Les variations régulières de a et de μ confirment l'existence d'un domaine de solutions solides. Le minimum, m , de la courbe des variations de ϵ , suggère l'idée d'une solution solide ordonnée, dans laquelle l'état d'ordre maximum est réalisé pour la composition Pb_2O_3 .

Fig. 15 (ϵ).

toires, établis par les différents auteurs qui ont étudié ce système. Aussi, l'adopterons-nous dans toutes nos descriptions des expériences et la considérerons-nous comme valable, tant qu'une explication aussi simple de l'ensemble des phénomènes ne pourra être fournie. Nous n'avons malheureusement pas pu, en effet, apporter une preuve directe de la validité de notre interprétation.

1° Pb_2O_3 ne donne pas de raies de structure, ce qui n'est pas très surprenant car il est raisonnable de penser que la transformation ordre-désordre porte sur une partie des oxygènes et sur l'arrangement des plombs divalents et des plombs tétravalents. Le faible pouvoir diffractant de l'oxygène vis-à-vis de celui du plomb $\left[\left(\frac{Z_{O^{--}}}{Z_{Pb^{++}}} \right)^2 = \frac{1}{64} \right]$ et la petite différence de pouvoirs diffractants entre les ions Pb^{++} et Pb^{IV} $\left[\left(\frac{Z_{Pb^{++}} - Z_{Pb^{IV}}}{Z_{Pb^{++}}} \right)^2 = \frac{1}{1600} \right]$ rendent fort aléatoire l'observation des raies de surstructure.

2° *L'expérience cruciale*, qui consisterait à chauffer les solutions solides ordonnées au delà de leur température critique et à les tremper de façon à les conserver, à la température ordinaire, dans l'état

désordonné, est irréalisable, du moins, à la pression atmosphérique. Dès que l'on chauffe ces solutions solides à 320° à l'air ou dans une enceinte vide, elles perdent de l'oxygène en phase unique, puis se transforment en minium.

d) *Propriétés des solutions solides pseudo-cubiques préparées par décomposition de PbO_2 .*

1° *Description sommaire de la décomposition thermique de PbO_2 .*

— La figure 16 représente la courbe de pesée continue, obtenue en température régulièrement croissante, à l'aide de la thermobalance de Chévenard sur l'oxyde puce, PbO_2 . C. Duval (25) a d'ailleurs obtenu la même courbe.

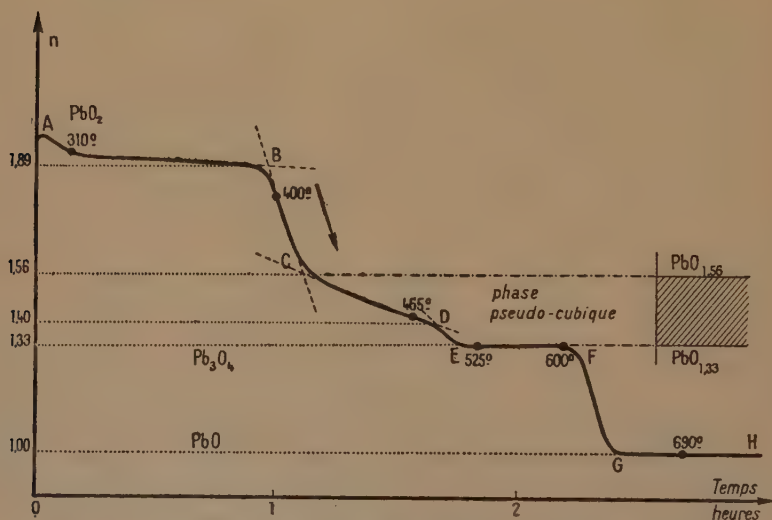


Fig. 16. — *Décomposition thermique de PbO_2 en température croissante.*

Cette courbe de pesée continue a été obtenue à la thermobalance Chévenard.

AB : Départ des impuretés volatiles (H_2O , CO_2 ...) et, peut-être, d'un peu d'oxygène en phase unique (PbO_2).

BC : Décomposition de l'oxyde puce qui conduit à la phase pseudo-cubique limite, $\text{PbO}_{1,57}$.

CD : Décomposition à deux phases ($n = 1,55$ et $n = 1,40$) de $\text{PbO}_{1,57}$.

DE : Evolution en phase unique de l'oxyde pseudo-cubique, $\text{PbO}_{1,40}$, jusqu'à la composition $\text{PbO}_{1,33}$ et transformation en minium.

EF : Palier du minium, Pb_3O_4 .

FG : Décomposition du minium en protoxyde, PbO .

GH : Palier de $\text{PbO}\beta$, jaune.

On voit que la décomposition, très rapide au début (BC), se ralentit fortement, malgré l'accroissement de la température, lorsque l'oxyde a atteint la composition $n = 1,57$, c'est-à-dire, très exacte-

ment, la composition limite supérieure de la phase pseudo-cubique (point C).

La partie CDE de la courbe représente la décomposition de cette phase, dont le stade ultime est le minium, Pb_3O_4 , représenté par le palier EF. Un chauffage ultérieur décompose le minium (arc de courbe FG) et conduit au protoxyde de plomb, PbO , représenté par le palier GH.

Une expérience de décomposition isotherme, effectuée à 470° , donne la courbe de la figure 17 sur laquelle on observe en A le changement de pente qui indique le changement de mécanisme de la décomposi-

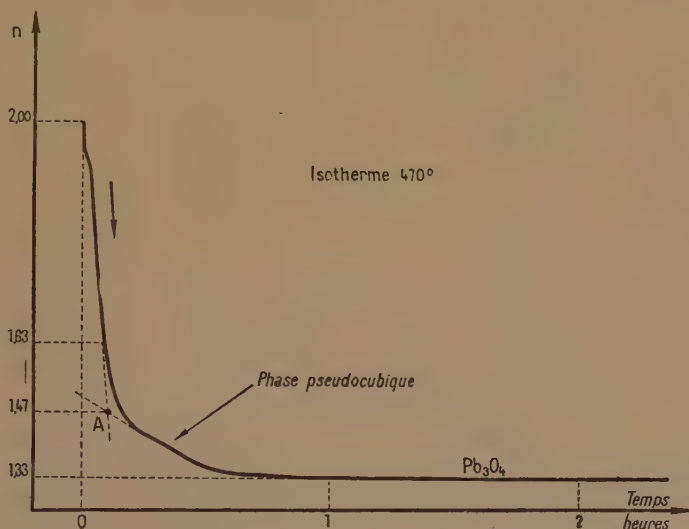


Fig. 17. — Pesée continue au cours de la décomposition thermique à température constante (470°), du bioxyde de plomb, PbO_2 .

En A débute la dissociation de la phase pseudo-cubique $PbOn$ ($1,33 < n < 1,57$)

tion. Cependant, la décomposition est trop rapide à cette température pour que l'on puisse interrompre la transformation de la phase pseudo-cubique à un stade bien déterminé. C'est ainsi que le point A ne se trouve pas exactement à l'ordonnée $n = 1,57$, correspondant à la limite supérieure de la zone des solutions solides.

En opérant à 430° nous sommes parvenu à préparer des produits, présentant telle composition intermédiaire que nous désirions, depuis $n = 1,57$ jusqu'à $n = 1,40$, sans que la moindre trace de minium apparaisse. Nous interrompons la décomposition, par une trempe au bout d'un temps bien déterminé : au bout de 8 minutes, on obtient

ainsi la phase limite $\text{PbO}_{1,57}$; au bout de 20 minutes, on parvient à la composition $n = 1,42$.

2° *Processus de la décomposition thermique et de la réduction par l'hydrogène de la phase limite $\text{PbO}_{1,57}$.* — Les clichés de diffraction des rayons X, effectués sur les produits obtenus par trempe de l'oxyde puce au cours de sa décomposition et dont la composition moyenne est comprise entre $n = 1,55$ environ et $n = 1,41$, présentent un aspect différent de ceux des solutions solides ordonnées, de même composition. On retrouve bien sur ces clichés, la disposition d'ensemble des raies qui correspond au cliché de la symétrie-limite cubique. Mais, la structure fine de chacune de ces raies ne s'interprète pas dans l'hypothèse d'une phase unique pseudo-symétrique. Des diagrammes, effectués à l'aide du rayonnement $K\alpha$ du cobalt, qui permet d'obtenir un pouvoir de résolution assez sensiblement supérieur à celui que nous réalisions avec le rayonnement $K\alpha$ du cuivre, le plus couramment utilisé dans ce travail, ne nous ont laissé aucun doute à ce sujet.

La structure fine des raies des clichés, obtenus à l'aide de l'anticathode de cobalt, s'interprète parfaitement si l'on admet que le produit de la trempe de PbO_2 , en cours de décomposition, est un mélange de deux phases de compositions respectives $n = 1,55$ et $n = 1,41$. Nous avons pu le prouver, en toute rigueur, en effectuant des mélanges artificiels de ces deux phases : le cliché d'un de ces mélanges est identique à celui du produit de la décomposition de PbO_2 qui possède la même composition moyenne.

Ces expériences montrent que la phase de composition $n = 1,55$, très voisine de la phase limite Pb_7O_{11} , se décompose par un processus discontinu : elle donne, directement, la phase de composition $n = 1,41$, sans donner de phase de composition intermédiaire. L'aspect des produits de composition intermédiaire en témoigne également : ce sont des mélanges de cristallites rouges ($n = 1,41$) et noirs ($n = 1,55$). Cette phase $\text{PbO}_{1,41}$ ne se distingue d'ailleurs pas de celle que nous avons obtenue par réduction de Pb_2O_3 . Lorsque nous la réduisons à l'aide d'un mélange d'hydrogène et de vapeur d'eau au delà de la composition $n = 1,41$, nous l'amenons à la composition limite inférieure Pb_3O_4 . Le paramètre ϵ ainsi d'ailleurs que μ et a passent, très exactement pour la même composition, par les valeurs représentées par les courbes des figures 15.

3° *Réoxydation des produits de la décomposition de PbO_2 . Cycles d'oxydation et de réduction.* — Soumises, à 300° , à l'action d'un courant d'oxygène et vapeur d'eau, ces phases, obtenues par décomposition de PbO_2 et de teneurs définies par $1,33 < n < 1,41$, s'oxydent exactement de la même façon que celles qui proviennent de la réduction de Pb_2O_3 . Leur paramètre ϵ varie avec la teneur en oxygène le long des arcs de courbe ab , bm et mc de la courbe des variations représentée à la figure 18.

Si l'on ne dépasse pas, lors de cette oxydation, la composition définie par $n = 1,55$ (point c), une réduction ultérieure, par un mélange d'hydrogène et de vapeur d'eau, s'effectue le long de l'arc de courbe cmb caractéristique des solutions solides ordonnées. Lorsque nous dépassons le point c ($n = 1,55$), la décomposition thermique ou la réduction ultérieure s'effectue suivant le mécanisme discontinu qui conduit de la solution solide désordonnée, représentée par le point c ($n = 1,55$) à la solution solide désordonnée, représentée par le point b ($n = 1,41$) (fig. 18).

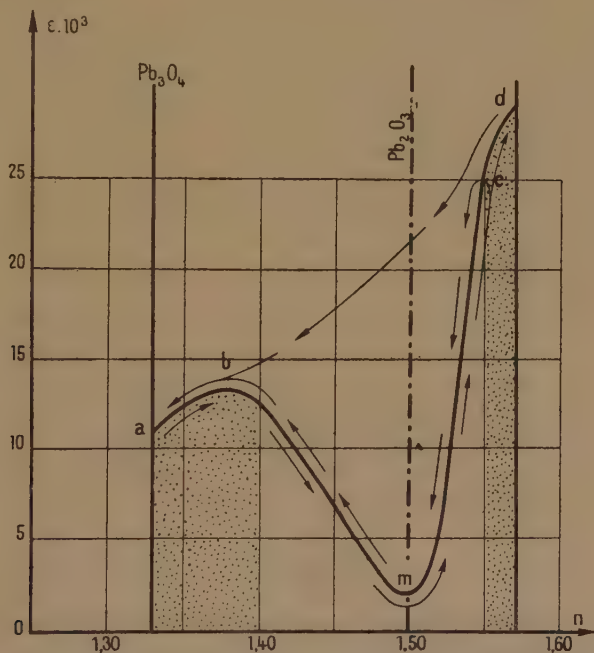


Fig. 18 — Interprétation de la courbe des variations du paramètre ϵ d'écart à la symétrie cubique; mise en évidence de deux mécanismes de décomposition de la phase pseudo-cubique, PbOn ($1,33 < n < 1,57$).

Dans le domaine des solutions solides pseudo-cubiques, on doit distinguer quatre zones :

$$1,33 < n < 1,40 \text{ (ab) et } 1,55 < n < 1,57 \text{ (cd) :}$$

zones de solutions solides désordonnées (zones ponctuées).

$$1,40 < n < 1,50 \text{ (bm) et } 1,50 < n < 1,55 \text{ (mc) :}$$

zones de solutions solides partiellement ordonnées. séparées par Pb_2O_3 .

Les transformations suivantes, indiquées par les flèches, sont seules possibles :

1° Réduction (par $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$) et réoxydation (par $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$) continues et réversibles, en phase unique, dans le domaine $abmc$ d'une part, et, dans le petit domaine cd de l'autre.

2° Réduction irréversible et à deux phases des solutions solides appartenant au domaine cd , par saut de la composition depuis : $n = 1,55$ (c) jusqu'à $n = 1,40$ (b).

Rien ne permet de distinguer les solutions solides ordonnées ou désordonnées ainsi obtenues de celles que nous avons préparées précédemment à partir de Pb_2O_3 . Si l'on oxyde, en effet, ces dernières, en restant en deçà de la limite ($n = 1,55$), leur réduction s'effectue également le long de la courbe *cmb* des états ordonnés; si on les oxyde jusqu'à la limite Pb_7O_{11} , leur décomposition thermique ou leur réduction par l'hydrogène et la vapeur d'eau s'effectue suivant le mécanisme discontinu, qui les amène de la composition $\text{PbO}_{1,55}$ (point *c*) à la composition $\text{PbO}_{1,41}$ (point *b*).

On peut résumer l'ensemble des transformations qui peuvent se produire dans le domaine du diagramme plomb-oxygène, que nous étudions ici, en utilisant la courbe de la figure 18 qui représente les variations de ϵ dans ce domaine. Sur ce diagramme, les points *a* (Pb_3O_4) et *d* (Pb_7O_{11}) définissent les deux limites du domaine des solutions solides. Les points *b* (à peu près Pb_5O_7) et *c* ($n = 1,55$) délimitent, dans ce domaine la région où des états d'ordre, plus ou moins complet, peuvent être réalisés. Le minimum *m* représente l'ordre maximum, Pb_2O_3 . Les flèches indiquent le sens dans lequel les différents arcs de courbe peuvent être décrits par oxydation ou par réduction.

On voit immédiatement que la réaction d'oxydo-réduction est réversible le long des arcs de courbe *abmc* qui comprend l'arc *ab* (solutions solides désordonnées), l'arc *mc* et l'arc *mb* (solutions solides partiellement ordonnées). Elle est également réversible le long du tout petit arc *cd*. Mais, l'oxydation le long de *md*, effectuée jusqu'au delà du point *c*, est irréversible ainsi que la réduction, à deux phases, qui conduit du point *c* au point *b*.

CONCLUSIONS

1) *Un large domaine* de solutions solides homogènes s'étend, dans le diagramme plomb-oxygène, entre les deux compositions représentées par les formules Pb_3O_4 et Pb_7O_{11} .

2) *Parmi ces solutions solides*, celles dont la composition est comprise entre $\text{PbO}_{1,41}$ et $\text{PbO}_{1,55}$ ont la faculté de s'ordonner. A la composition Pb_2O_3 un état d'ordre maximum est atteint.

3) *Par chauffage*, à 200° , dans un courant d'hydrogène et de vapeur d'eau ou, à 300° dans un courant d'oxygène et de vapeur d'eau, ces solutions solides peuvent être réduites ou oxydées, en phase unique, de façon continue et réversible, dès l'instant qu'au cours de l'oxydation on ne dépasse pas la composition $\text{PbO}_{1,55}$, limite supérieure du domaine où la réalisation d'un état ordonné est possible. Les paramètres cristallographiques a et μ et la coloration des solutions solides varient de façon tout à fait continue avec la compo-

sition. Noires, lorsqu'elles sont très riches en oxygène, ces solutions solides deviennent de plus en plus claires lorsque leur teneur en oxygène diminue. La solution solide limite-inférieure ($n = 1,33$) est rouge-brique.

4) *Les solutions solides dont la teneur en oxygène est supérieure à $n = 1,55$* se décomposent ou se réduisent suivant un processus irréversible et discontinu qui les fait passer directement de la composition $\text{PbO}_{1,35}$ à la composition $\text{PbO}_{1,41}$. L'oxydation ultérieure du produit de cette réduction s'effectue suivant le mécanisme continu et en phase unique, caractéristique des solutions solides ordonnées.

5) *Les solutions solides obtenues par décomposition de PbO_2* , possèdent les mêmes propriétés que celles qui résultent de l'oxydation lente des produits de décomposition de l'oxalate, du carbonate ou de l'hydrate de plomb. Leur première réduction s'effectue suivant le processus discontinu, à deux phases, uniquement parce que leur teneur initiale est évidemment supérieure à la teneur limite des états ordonnés, $n = 1,55$.

6) *Les différentes compositions remarquables*, qui apparaissent dans cette région du diagramme plomb-oxygène, représentent :

α) Des limites de la zone d'homogénéité :

$$n = 1,33 \text{ (ou } \text{Pb}_3\text{O}_4\text{)}, \quad n = 1,57 \text{ (ou } \text{Pb}_7\text{O}_{11}\text{)}.$$

β) Une solution solide ordonnée :

$$n = 1,50 \text{ (ou } \text{Pb}_2\text{O}_3\text{)}.$$

γ) Des limites, entre lesquelles les solutions solides s'ordonnent partiellement,

$$n = 1,41 \text{ (ou approximativement } \text{Pb}_8\text{O}_8\text{)}; \quad n = 1,55.$$

Ces compositions remarquables sont précisément celles qui, dans les travaux antérieurs au nôtre, étaient attribuées à des composés définis.

7) *Notre description du système étudié* montre clairement comment on peut, suivant le mode de préparation adopté pour les oxydes, aboutir à des conclusions aussi diamétralement opposées que celle de l'existence d'une seule et large zone continue de solutions solides et celle de la coexistence de deux zones distinctes d'homogénéité, l'une très étroite ($\text{PbO}_{1,55}$ à $\text{PbO}_{1,57}$) l'autre un peu plus large ($\text{PbO}_{1,41}$ à $\text{PbO}_{1,33}$). Mais l'unité de la structure (à de petites déformations du réseau près) et la possibilité de réaliser tous les états du système par oxydation ou par réduction ménagée démontrent, à notre avis, qu'il s'agit bien, dans les limites mêmes de sensibilité de nos méthodes expérimentales, d'un seul système de solutions solides.

CHAPITRE III

ÉTUDE DES COMPOSÉS DÉFINIS DU DIAGRAMME PLOMB-OXYGÈNE

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié le très large domaine d'homogénéité du diagramme plomb-oxygène qui s'étend entre les compositions $\text{PbO}_{1,33}$ (ou Pb_3O_4) et $\text{PbO}_{1,57}$ (ou Pb_7O_{11}). Nous nous proposons d'étudier ici les véritables composés définis du système plomb-oxygène et de rechercher, en particulier, si certains d'entre eux ne présentent pas des phénomènes d'écart à la composition stœchiométrique.

A. — ÉTUDE DE LA VARIÉTÉ JAUNE, ORTHORHOMBIQUE, DU PROTOXYDE DE PLOMB, OU $\text{PbO}\beta$.

Il nous semble que la question de la solubilité de l'oxygène dans $\text{PbO}\beta$, forme stable au-dessus de 489° du protoxyde de plomb, est définitivement résolue.

Si Le Blanc et Ebérier (2) ont trouvé une solubilité s'étendant jusqu'à $\text{PbO}_{1,10}$, c'est, peut être, parce que les clichés de Debye-Scherrer ordinaires qu'ils utilisaient ne leur permettaient pas de déceler de faibles quantités d'une phase étrangère qui aurait pu être présente dans leurs préparations. Byström (3), à l'aide d'une technique de rayons X très fine, a pu montrer que les paramètres cristallins ne subissaient aucune variation, même pour des produits oxydés. Nous-même, avons préparé des produits peroxydés par une méthode d'oxydation qui s'est révélée par ailleurs très efficace : nous chauffons le corps à 300° dans un courant d'oxygène chargé de vapeur d'eau. Nos clichés de rayons X montrent que, dans ces conditions, PbO jaune s'oxyde en donnant la phase pseudo-cubique. Nous n'observons, par ailleurs, aucune variation des paramètres, ni d'élargissement caractéristique des pseudo-symétries. Le réseau de $\text{PbO}\beta$ ne subit donc aucune déformation.

Du point de vue chimique, dans un travail récent, A. V. Pamfilov et E. G. Ivancheva (1), ont montré que la variété jaune du protoxyde ne s'oxyde qu'après s'être transformée en la variété rouge quadratique.

Nous devons attirer l'attention sur le fait que la structure lamellaire de $\text{PbO}\beta$ et les différences d'épaisseur des lamelles obtenues par

les différents procédés de préparation entraînent des variations importantes dans les intensités des raies du cliché de Debye-Scherrer. Nous avons préparé $\text{PbO}\beta$ de deux manières :

1^o Chauffés à l'air ou sous vide vers 600° , tous les oxydes et le nitrate de plomb fournissent $\text{PbO}\beta$ sous forme de grandes plaquettes d'une certaine épaisseur, comme le révèle l'examen au microscope.

2^o En précipitant une solution d'un sel de plomb par un excès de soude concentrée à l'ébullition, on obtient un PbO jaune très clair, constitué de plaquettes extrêmement minces.

Sur le cliché de poudre de cette dernière préparation, certaines interférences sont beaucoup plus faibles que sur les clichés de la préparation 1.

Si nous rapportons les intensités des raies à celle de la raie 111, qui est indépendante du mode de préparation, nous voyons apparaître la loi suivante : les raies hkl dont l'indice l est grand par rapport aux autres, sont nettement affaiblies, tandis que celles dont l'indice l est petit sont renforcées sur les clichés de $\text{PbO}\beta$ constitué de lamelles très minces. Ce double effet est particulièrement sensible sur les raies 001, 002, 003, 114 d'une part, 100, 200, 400, 220, 020, 040 de l'autre. Ces deux observations indiquent que les plaquettes ont leurs faces planes parallèles aux plans 100 ou 010.

B. — RELATION ENTRE LA PSEUDO-SYMETRIE ET L'ÉCART A LA COMPOSITION STOECHIMÉTRIQUE DANS LE PROTOXYDE ROUGE, QUADRATIQUE, $\text{PbO}\alpha$

Le protoxyde de plomb rouge présente, suivant son mode de préparation et les traitements ultérieurs qu'il a subis, deux types différents de clichés de Debye-Scherrer :

1^o Le cliché normal d'une substance quadratique.

2^o Des clichés sur lesquels certaines raies sont fortement et anormalement élargies par rapport aux autres.

Les clichés « anormaux » ont déjà été observés, de façon tout à fait indépendante, par Byström (3) et par Tyler (20). Ni l'un, ni l'autre de ces auteurs n'a pu en fournir une interprétation satisfaisante.

Nous allons présenter ici notre interprétation de ces clichés, puis nous analyserons les causes physico-chimiques des élargissements anormaux de certaines raies.

a) *Interprétation des clichés de Debye-Scherrer du protoxyde rouge dont les raies sont inégalement élargies.* — La planche (B) met en évidence ces deux types de clichés de $\text{PbO}\alpha$: l'un (cliché a) présente des raies qui ont pratiquement toutes la même finesse, c'est-

à-dire qui obéissent à la loi normale de variation de la largeur avec l'angle de Bragg ; l'autre (cliché *b*) présente, au contraire, des raies extrêmement diffuses (200, 211, 202, 301, 310, 312) à côté de raies très fines (001, 110, 002, 112, 220, 222, 114).

Il n'est pas possible d'imputer cet élargissement inégal des raies à la finesse des cristaux de PbO_α , ou à la définition imparfaite des équidistances des plans réticulaires, car, dans cette éventualité, toutes les raies seraient diffuses et l'élargissement croîtrait de façon régulière avec l'angle de Bragg. L'expression de l'élargissement de la raie en fonction de θ serait, en effet, de la forme $\frac{a}{\cos \theta} + b \cdot \text{tg } \theta$. (17).

Ce phénomène s'explique, au contraire, de façon très simple, si l'on admet que la substance présente une légère pseudo-symétrie.

La maille primitive ($\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$), quadratique, de PbO_α est définie, d'après Byström, par les deux paramètres :

$$a = 3,964 \text{ \AA}$$

$$c = 5,008 \text{ \AA}.$$

On parvient à éliminer toute ambiguïté dans l'interprétation du cliché de poudre en tenant compte des extinctions spécifiques et des extinctions approchées.

1° *Extinctions spécifiques.* — Le motif est : $Z = 2$.

$$\begin{array}{lll} \text{Pb}^{++} & 01/2 \ u & 1/2 \ \text{O}\bar{u} \\ \text{O}^{--} & 000 & 1/2 \ 1/2 \ \text{O} \end{array} \quad u = 0,2385.$$

Il possède un plan de glissement 001, de composante $\frac{\vec{a} + \vec{b}}{2}$, ce qui entraîne l'extinction des raies $hk0$ telles que la somme $h + k$ soit impaire : dans le domaine étudié sont éteintes 100, 210, 300, 320.

2° *Extinctions approchées.* — Le réseau du Pb est pratiquement centré, car u est très voisin de la valeur $u = 1/4$. Les raies hkl telles que la somme $h + k + l$ soit impaire ont donc une intensité faible. Sur le cliché nous observons nettement la raie 001 ($\theta \cong 9^\circ$) puis plus difficilement 102 ($\theta \cong 20^\circ$) et 221 ($\theta \cong 34^\circ$). Les raies 111, 201, 212, 113 et 302, qui ne coïncident cependant pas avec une raie intense, ne peuvent être observées. On peut conclure que les intensités des raies 003, 203, 311, très voisines de raies intenses, sont tout à fait négligeables.

Nous avons dû, pour utiliser les mêmes axes de référence que dans l'appendice I, effectuer le changement d'axes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{A} = \vec{a} + \vec{b} \\ \vec{B} = \vec{a} - \vec{b} \\ \vec{C} = \vec{c} \end{array} \right. \text{ de matrice } \left| \begin{array}{ccc} 1 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right| \left\{ \begin{array}{l} H = h + k \\ K = h - k \\ L = l. \end{array} \right.$$

- Anciens axes $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ (maille primitive) ; indices des plans hkl .
 — Nouveaux axes $\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}$ (maille double) indices HKL.

Un examen attentif des clichés (a) et (b) de la planche B montre que l'oxyde à raies élargies est orthorhombique pseudo-quadratique. En effet, conformément à la formule établie dans l'appendice I, dans ce cas de pseudo-symétrie simple, le dédoublement symétrique des raies peut s'écrire :

$$R_{HKL}^- - R_{HKL}^2 = 4.H.K.\mu.R_{100}^2. \quad (5)$$

Et l'on constate effectivement que :

1° Les raies du type HOL (hhl) comme 001 (001), 200 (110), 002 (002), 202 (112), 400 (220), 402 (222), 204 (114) ne s'élargissent pas.

2° La largeur des autres raies est très sensiblement proportionnelle au produit H.K, comme le veut la formule (5). Nous trouvons en effet finalement pour les valeurs de $\Delta N_{(\vec{A})}^{-2}$ calculées (proportionnelles à H.K) et mesurées, les résultats suivants :

hkl	101	102	201	211	202	103	301	310	213	312
HKL	111	112	220	311	222	113	331	420	313	422
$\Delta N_{mes.}$	0,37	0,28	0,78	0,58	0,45	0,16	1,45	1,44	0,54	1,44
$\Delta N_{calc.}$	0,20	0,20	0,80	0,60	0,80	0,20	1,80	1,60	0,60	1,60

Les largeurs des raies ont été mesurées à la règle, c'est-à-dire sans précaution spéciale. Ces observations constituent donc une vérification semi-quantitative du mécanisme de la pseudo-symétrie.

Il faut noter qu'en aucun cas nous n'avons observé la séparation des deux composantes d'une même raie bien que, d'après la largeur des raies non dédoublées, cette séparation devrait être observable, tout au moins dans les cas les plus favorables. Nous pensons que cela tient à ce que les cristallites constituant nos produits n'ont pas tous le même écart à la symétrie quadratique.

b) *Méthodes de préparation de PbO α parfaitement quadratique et de PbO α pseudo-quadratique.* — Nous avons observé, que, lorsque l'on prépare du protoxyde rouge dans sa zone de stabilité thermique, il est généralement pseudo-quadratique; par contre, lorsqu'on opère dans la zone de stabilité de PbO jaune, on obtient du protoxyde rouge, parfaitement quadratique. Dans le premier cas, c'est-à-dire, à basse température, on observe intermédiaire-

ment du protoxyde jaune, conformément à la règle des paliers d'Ostwald. Dans le second cas, le protoxyde rouge s'est évidemment formé directement : si on le maintient longtemps à la température d'expérience, il se transforme en protoxyde jaune, forme stable dans ces conditions.

Le protoxyde rouge est donc pseudo-quadratique lorsqu'il provient de la transformation de l'oxyde jaune, $\text{PbO } \beta$; il est véritablement quadratique lorsqu'il se forme directement. C'est bien ce qui résulte de l'étude des produits obtenus par les différents procédés de préparation que nous décrivons ici :

1° *Préparation de $\text{PbO } \alpha$ quadratique.* — Si l'on chauffe un oxyde supérieur, tel que PbO_2 , Pb_3O_4 ou Pb_2O_3 à 560° dans une enceinte vide, jusqu'à ce que cesse tout dégagement gazeux, on obtient du protoxyde rouge dont le cliché est celui d'une substance quadratique normale. Le dosage chlorométrique montre qu'il ne contient pas d'oxygène en excès.

2° *Préparation de $\text{PbO } \alpha$ pseudo-quadratique.* — En précipitant par la soude une solution concentrée d'un sel de plomb, on obtient d'abord du protoxyde jaune ; il se transforme ensuite en protoxyde rouge par contact prolongé avec la solution.

— en traitant $\text{PbO } \beta$ ou Pb(OH)_2 par une solution sursaturée, bouillante de soude caustique.

— par décomposition thermique de Pb(OH)_2 et de CO_3Pb , à aussi basse température que possible (300°), dans un courant d'azote (Byström) ou dans une enceinte vide (Tyler).

Tyler remarque que les produits dont le cliché est « anormal », ont une activité catalytique supérieure à celle des produits « normaux ».

— Par broyage à froid de $\text{PbO } \beta$: l'écart à la symétrie quadratique est très grand dans ce cas, et les raies les plus sensibles à la pseudo-symétrie sont si diffuses qu'elles semblent disparaître.

Nous avons essayé de vérifier que l'obtention de PbO rouge pseudo-quadratique est liée à la formation intermédiaire de $\text{PbO } \beta$, en opérant la précipitation par la soude dans des conditions telles que la formation de PbO jaune soit évitée. On sait que, si l'on ajoute une solution bouillante de soude caustique à une solution chaude d'un sel de plomb, on obtient, en solution très diluée, un précipité blanc d'hydrate de plomb, Pb(OH)_2 , en solution très concentrée un précipité jaune de $\text{PbO } \beta$ et enfin, en solution saturée, un précipité rouge framboise de $\text{PbO } \alpha$ qui provient de la transformation rapide de PbO jaune, formé intermédiairement.

Nous avons observé que le protoxyde jaune se transforme d'autant plus rapidement en protoxyde rouge que la bouillie contient moins d'eau. Il était donc tout naturel, pour préparer directement PbO

rouge, d'opérer en présence d'une quantité d'eau aussi faible que possible. Nous avons mis au point les deux modes opératoires suivants :

1° Nous mélangeons à froid de la soude caustique en bâtonnets, de l'acétate de plomb cristallisé et quelques gouttes d'eau, et nous portons à l'ébullition ce mélange;

2° Nous jetons de l'acétate de plomb cristallisé dans une solution sursaturée de soude caustique bouillante : on voit alors les cristaux d'acétate changer de coloration, pour passer directement au rouge.

Dans ces deux préparations nous n'observons jamais la formation d'un précipité jaune et, comme nous le pensions, le protoxyde rouge obtenu dans ces conditions, est caractérisé par un écart à la symétrie quadratique pratiquement nul.

c) *Expériences d'oxydation de $PbO\alpha$ pseudo-quadratique.* —

1° *Action de l'oxygène sur $PbO\alpha$ pseudo-quadratique.* — Chauffé longuement vers 300° dans l'oxygène, $PbO\alpha$ s'oxyde soit en la phase pseudo-cubique, soit en minium, soit, le plus souvent, en un mélange de ces deux phases. Si l'on interrompt cette oxydation bien avant qu'elle ne soit complète, on peut espérer que la phase $PbO\alpha$ qui se trouve au contact des oxydes supérieurs, minium et la phase pseudo-cubique, ait atteint, si toutefois elle fixe de l'oxygène en phase unique, son degré d'oxydation maximum.

Nous avons mesuré avec précision les paramètres cristallins de la maille quadratique de $PbO\alpha$ ainsi oxydé : ils ne subissent aucune variation dans la limite de sensibilité de nos mesures.

Une étude plus fine montre, cependant, que les raies de $PbO\alpha$ sensibles à la pseudo-symétrie, s'élargissent davantage au cours de l'oxydation : la fixation d'oxygène dans la phase $PbO\alpha$ se traduit donc par un accroissement de son écart à la symétrie quadratique. Si l'on chauffe à 500° dans une enceinte vide le produit ainsi oxydé, son écart à la symétrie quadratique devient très voisin de zéro.

2° *Spécificité de l'action de l'oxygène.* — On pouvait se demander si, dans les méthodes de préparation décrites ci-dessus (b), l'écart à la symétrie quadratique n'était pas provoqué par un petit excès de gaz carbonique ou d'eau, puisque l'on ne voit pas très bien d'où proviendrait un petit excès d'oxygène. Nous avons donc étudié l'action de CO_2 et de l'eau sur du protoxyde rouge pseudo-quadratique à 300°, en la comparant à celle de l'oxygène sec. Nous avons fait les observations suivantes :

Son écart à la symétrie quadratique μ croît, lorsqu'on le chauffe dans l'oxygène sec. Il décroît, au contraire, lorsqu'on chauffe l'oxyde, soit dans de l'azote chargé de 50 o/o de vapeur d'eau, soit dans le gaz carbonique, soit, encore, dans une enceinte vide.

Ces expériences établissent que seul l'oxygène, entrant dans le réseau de $PbO\alpha$, peut accroître sa pseudo-symétrie.

3° *Etude quantitative de la solubilité de l'oxygène dans $\text{PbO } \alpha$ pseudo-quadratique.* — La formation de deux phases étrangères au cours de l'oxydation, rend difficile la détermination précise de la limite supérieure de solubilité de l'oxygène.

On peut cependant effectuer cette mesure grâce à la pesée continue : la courbe de dissociation en température croissante permet de doser de façon indépendante l'oxygène lié sous forme de minium et l'oxygène en solution dans $\text{PbO } \alpha$. On trouve ainsi une limite supérieure de solubilité de 0,020 atome d'oxygène par molécule de PbO rouge.

$\text{PbO } \alpha$ véritablement quadratique s'oxyde également en minium ou en oxyde pseudo-cubique. Les clichés de rayons X montrent, que ni les paramètres de la maille quadratique, ni l'écart μ à la symétrie quadratique, subissent la moindre variation.

CONCLUSIONS RELATIVES A $\text{PbO } \alpha$

La variété rouge du protoxyde de plomb, ou $\text{PbO } \alpha$, se présente, suivant son mode de préparation, sous deux formes différentes :

1° *Une forme orthorhombique, pseudo-quadratique*, qui résulte toujours de la transformation de $\text{PbO } \beta$, jaune, formé intermédiairement.

2° *Une forme parfaitement quadratique*, que l'on obtient directement, c'est-à-dire lorsque l'on évite de passer par le protoxyde jaune.

Seule la variété pseudo-quadratique est susceptible de dissoudre de l'oxygène en phase unique, jusqu'à une limite qui est de l'ordre de $\text{PbO}_{1,020}$. Cette oxydation se traduit par un accroissement de l'écart à la symétrie quadratique, c'est-à-dire par un élargissement accru des raies du cliché de Debye-Scherrer qui étaient déjà larges avant l'oxydation.

Tyler a montré que $\text{PbO } \alpha$ à raies larges, possède une activité catalytique remarquable.

C. — MISE EN ÉVIDENCE D'UN PHÉNOMÈNE DE PSEUDO-SYMÉTRIE DANS LE MINIMUM, Pb_3O_4

On sait que le minium est un oxyde salin, que l'on peut écrire, en notation dualistique, $\text{PbO}_2, 2\text{PbO}$. Il est toujours représenté par un palier horizontal sur nos courbes de décomposition des différents oxydes de plomb, obtenues à la thermobalance (fig. 2, 16, 17) : il ne semble donc pas tolérer un écart très important à la composition stœchiométrique.

On rencontre, cependant, comme dans le cas de $\text{PbO } \alpha$, deux types de clichés de poudre de minium (Planche C) :

1° Le cliché normal d'une substance quadratique de paramètres :

$$a = 8,788 \text{ \AA}$$

$$c = 6,551 \text{ \AA} \quad (\text{d'après Byström}).$$

2° Un cliché « anormal » sur lequel certaines raies sont fortement élargies par rapport aux autres.

S. T. Gross (21) et Byström (3) avaient déjà fait cette observation, sans pouvoir en donner une interprétation satisfaisante.

Cet élargissement inégal des raies s'interprète, exactement comme pour $\text{PbO } \alpha$, si l'on admet que le réseau quadratique du minium s'est légèrement déformé pour devenir orthorhombique pseudo-quadratique. On vérifie bien que :

1° Les raies HOL (*hhl*) comme 200 (110), 002 (002), 400 (220), 202 (112), 402 (222), 600 (330), 602 (332) ne subissent aucun élargissement.

2° Les raies 220 (200), 310 (210), 221 (201), 311 (211), 420 (310), 222 (202), 510 (320), 511 (321), 531 (411), 620 (420), 313 (213), 442 (402) s'élargissent proportionnellement au produit HK. Nous avons vérifié ce fait de façon semi-quantitative comme nous l'avions fait pour $\text{PbO } \alpha$. Cette vérification est excellente.

D. — ECART A LA COMPOSITION STœCHIO MÉTRIQUE DANS LE BIOXYDE DE PLOMB. PbO_2

Le peroxyde de plomb, préparé au laboratoire, possède très souvent une teneur en oxygène qui s'écarte nettement de celle qui correspondrait à la formule PbO_2 ; il peut atteindre la composition $\text{PbO}_{1,92}$, sans que son diagramme X permette de déceler la moindre trace de phase étrangère.

Certains auteurs (2), (4) admettent qu'une zone d'homogénéité s'étend depuis PbO_2 jusqu'à $\text{PbO}_{1,66}$. Byström, qui a mesuré les paramètres cristallins d'un peroxyde pur, puis, de ce même produit partiellement décomposé à l'air, déduit de la très faible différence entre les valeurs obtenues que la limite inférieure d'homogénéité est voisine de $\text{PbO}_{1,95}$. Cette question ne paraît donc pas entièrement élucidée et nous avons cru nécessaire d'effectuer une étude quantitative, aussi précise que possible.

Le produit initial de nos expériences est un bioxyde de plomb, pur pour analyse, RP, Rhône-Poulenc, dont la teneur en oxygène, déterminée par chlorométrie, est $n = 1,99$. Son cliché de rayons X montre qu'il est constitué par la phase PbO_2 pure. Sa décomposition thermi-

que à 320°, effectuée sous vide avec pompage continu des gaz libérés, conduit, déjà pour la composition moyenne $\text{PbO}_{1,82}$, à un produit qui renferme une proportion appréciable de la phase pseudo-cubique. D'après le cliché de rayons X, cette phase a bien la composition limite $\text{PbO}_{1,57}$.

a) *Mesure des paramètres.* — Nos clichés de monochromateur avec étalon, nous ont permis de mettre en évidence des variations très faibles des dimensions de la maille de l'oxyde puce entre les teneurs $\text{PbO}_{1,99}$ et $\text{PbO}_{1,82}$ (mélange d'oxyde puce et de $\text{PbO}_{1,57}$).

Le rapport c/a des paramètres de la maille quadratique, mesuré par une méthode différentielle, à l'aide du couple de raies 220 et 002, subit une variation de 0,06 o/o. Le paramètre a , mesuré sur les raies 110, 200, 220, varie de 0,05 o/o; le paramètre c , obtenu, soit, par mesure directe sur 002, soit, à partir des valeurs de a et de c/a , ne subit pas de variation mesurable.

Le tableau suivant donne les résultats de nos mesures de a et de c/a :

Paramètre	$\text{PbO}_{1,99}$	Limite inférieure
c/a : mesure directe de 220 et 002.	$0,6827 \pm 0,0001$	$0,6823 \pm 0,0001$
a	$4,945 \pm 0,001$	$4,948 \pm 0,001$

(On a pris : $a_{\text{NaCl}} = 5,6273$ et $K_{\alpha_1}\text{Cu} = 1,537395 \text{ \AA}$).

b) *Détermination de la limite de la zone d'homogénéité de l'oxyde puce.* — Nous avons déterminé cette limite de la façon suivante :

Soit A un produit, obtenu en chauffant sous vide du PbO_2 normal jusqu'à ce qu'il atteigne la composition moyenne $\text{PbO}_{1,82}$. C'est, alors, un mélange d'oxyde puce et d'oxyde pseudo-cubique. Il est très vraisemblable que ces deux phases ont l'une et l'autre leur teneur limite. Un examen attentif du cliché de rayons X confirme que la phase pseudo-cubique a bien la composition limite $\text{PbO}_{1,57}$.

Soit B un mélange étalon, de composition moyenne $\text{PbO}_{1,791}$, obtenu en mélangeant 90 o/o de A + 10 o/o de $\text{PbO}_{1,57}$ pur. Sur le cliché de B les raies de la phase pseudo-cubique apparaissent évidemment un peu plus intenses que sur le cliché du produit A .

L'enregistrement microphotométrique permet de mesurer le rapport R des intensités des raies de la phase $\text{PbO}_{1,5}$ à celles du bioxyde, sur les clichés des produits A et B . Si nous reportons ces valeurs sur un graphique (fig. 19), nous obtenons une série de droites représen-

tant les variations de R avec la composition moyenne n , en joignant les deux points relatifs au même couple de raies.

On peut admettre que, dans un petit intervalle de composition, le rapport des intensités des raies des deux phases est proportionnel à la concentration de la phase pseudo-cubique dans le mélange. On

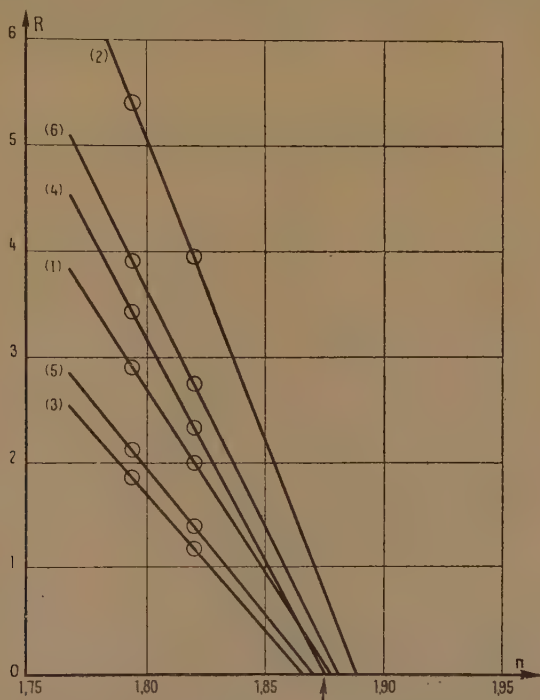


Fig. 19. — Détermination de la limite inférieure de la zone d'homogénéité de l'oxyde puce.

Variation du rapport $R = \frac{I(\text{PbO}_{1,57})}{I(\text{PbO}_2)}$ des intensités relatives des raies de l'oxyde puce et de la phase pseudo-cubique limite ($n = 1,57$) en fonction de la composition moyenne du mélange. On obtient la limite de la zone d'homogénéité de l'oxyde puce en extrapolant jusqu'à $R = 0$. Nous trouvons ainsi : $n = 1,875$.

N ^{os} de la droite	1	2	3	4	5	6
$R = \frac{\text{PbO}_{1,57}}{\text{PbO}_2} \dots$	220	220	202	202	311	311
	220	002	220	002	220	002

obtient donc la composition de la phase limite en prolongeant les droites, qui représentent les variations de R , jusqu'à la valeur pour laquelle le rapport :

$$R = \frac{I(\text{PbO}_{1,57})}{I(\text{PbO}_2)}, \text{ est nul.}$$

Les droites 1, 2, 3, 4, 5, 6 coupent l'axe des abscisses entre les compositions $n=1,867$ et $n=1,881$. La limite inférieure de la zone d'homogénéité est donc :

$$n = 1,875 \pm 0,007.$$

Ce procédé de dosage est d'autant plus correct que nous sommes dans un cas favorable : les cristaux des deux phases sont très

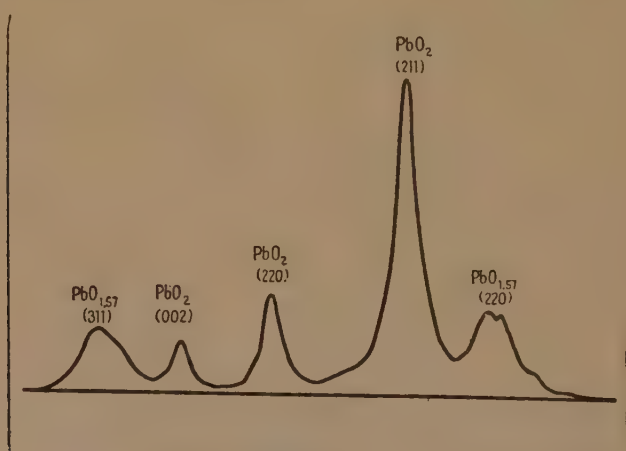


Fig. 20. — *Enregistrement microphotométrique* du cliché de poudre d'un mélange d'oxyde puce (phase limite inférieure dont on veut déterminer la composition) et de la phase pseudo-cubique limite ($n=1,57$), dont la composition moyenne est : $\text{PbO}_{1,82}$.

fins (de l'ordre de quelques $0,1 \mu$) et leur contraste d'absorption (différence de pouvoir absorbant entre les deux oxydes de plomb) est négligeable (22).

D'autre part, nous avons pris les deux précautions suivantes :

1° Nous avons comparé des raies d'intensités voisines et situées dans le même domaine angulaire.

2° Nous avons réglé le temps de pose des clichés de façon que la densité photographique des raies étudiées reste faible : il y a, dans ce cas, proportionnalité entre la densité photographique et l'intensité du faisceau de rayons X.

Une seule petite difficulté est due à la largeur des raies de la phase pseudo-cubique (fig. 20). Nous avons mesuré l'intensité totale diffrac-

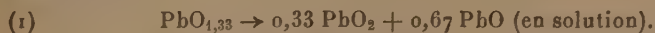
tée pour les raies 311 (droites 5 et 6), et 220 (droites 1 et 2); dans ce dernier cas nous avons en plus effectué une mesure sur une de ses composantes orthorhombiques, 202 (droites 3 et 4).

En conclusion, le peroxyde de plomb, PbO_2 , peut perdre de l'oxygène en phase unique jusqu'à la composition $\text{PbO}_{1,875}$. Cette variation de composition se traduit par une très petite dilatation du réseau dans le plan de base du prisme quadratique.

E. — ÉTUDE PRÉLIMINAIRE D'UNE NOUVELLE PHASE DE COMPOSITION $\text{PbO}_{1,87}$

Nous avons déjà signalé l'existence d'une nouvelle phase de composition $\text{PbO}_{1,87}$, que nous préparons par attaque des oxydes pseudo-cubiques par l'acide acétique bouillant. L'analyse, par chlorométrie, de cet oxyde, fournit la valeur $n = 1,87$. Son diagramme de rayons X est spécifique : il est en effet totalement différent de celui des autres oxydes de plomb et, en particulier, de celui de PbO_2 . Le tableau I reproduit le diagramme de poudre de cette phase, qui n'avait jamais été décrite. Cet oxyde est de couleur brun-foncé.

Si l'on se place du point de vue chimique, on doit rapprocher cet oxyde du bioxyde de plomb, PbO_2 . On sait, en effet, que le minium, Pb_3O_4 , attaqué par un acide, laisse un résidu d'oxyde puce, suivant l'équation :



Les solutions solides pseudo-cubiques se dissolvent partiellement dans l'acide acétique, suivant un mécanisme très voisin :



La seule différence est que l'on obtient, au lieu de PbO_2 , la phase que nous décrivons ici. Le fait qu'elle a la composition $\text{PbO}_{1,87}$ ne constitue pas, à notre avis, une différence essentielle, puisque, par extraction à partir du minium, on obtient un oxyde puce de composition, $\text{PbO}_{1,92}$, assez différente de celle de la composition stœchiométrique, PbO_2 .

Cette phase joue donc par rapport aux solutions solides pseudo-cubiques ($1,33 < n < 1,57$) le même rôle d'anhydride d'acide que PbO_2 dans le minium.

Nous n'avons fait aucune expérience d'oxydation ou de réduction permettant d'établir si cette phase est un véritable composé défini, de formule Pb_8O_{15} , ou, si elle appartient à un domaine de solutions solides. Le fait que la composition de cette phase, $\text{PbO}_{1,875}$, coïncide très exactement avec la limite inférieure du domaine d'homogénéité

de PbO_2 , conduirait à penser qu'il s'agit d'une variété allotropique, non stœchiométrique, de l'oxyde puce. Nous n'avons, pour l'instant, aucun moyen de prendre position sur la nature véritable de cette phase.

TABLEAU I

$\text{PbO}_{1,87}$. *Diagramme de poudre* — $\text{CuK}\alpha$.

d. = distance interréticulaire. I = intensité.
 t.i. = très intense. i. = intense. m. = moyen.
 t.f. = très faible. f. = faible.

I	$d_{\text{\AA}}$	I	$d_{\text{\AA}}$	I	$d_{\text{\AA}}$
t.f.	6,26	t.f.	2,30	f.	1,530
i	3,80	m.	2,21	f.	1,515
t.f.	3,57	m.	1,998	f.	1,423
t.i.	3,128	m.	1,902	t.f.	1,374
m.	2,97	i.	1,835	t.f.	1,358
i.	2,72	m.	1,800	t.f.	1,310
m.	2,60	m.	1,632	t.f.	1,267
m.	2,48	f.	1,555	f.	1,237
t.f.	2,38	f.	1,545		

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Des clichés de Debye-Scherrer, à fond très clair et à raies très fines, obtenus, grâce à l'emploi d'une chambre à focalisation placée derrière un monochromateur à lame courbe, nous ont permis une étude précise du système plomb-oxygène. En particulier, l'interprétation, à la fois simple et fine des clichés de Debye-Scherrer des nombreuses solutions solides pseudo-symétriques que nous avons rencontrées, nous conduit à une description nouvelle de ce système, description qui a le mérite de réaliser une synthèse entre les conclusions, apparemment opposées, des nombreux travaux antérieurs.

A la suite de cette étude, nous pouvons décrire le diagramme plomb-oxygène de la manière suivante (fig. 21) :

1° *Le protoxyde*. — On sait qu'il se présente sous deux variétés polymorphes.

La variété jaune orthorhombique, ou $\text{PbO}\beta$ stable à température élevée, ne subit pas de variation de composition en phase unique.

La variété rouge, $\text{PbO}\alpha$, se présente sous forme orthorhombique, pseudo-quadratique, lorsqu'elle provient de $\text{PbO}\beta$. Elle peut, alors, s'oxyder légèrement en phase unique, ce qui a pour effet d'accroître son écart à la symétrie quadratique.

Si l'on prépare la variété rouge du protoxyde de plomb en évitant la formation intermédiaire de $\text{PbO}\beta$, on l'obtient sous une forme parfaitement quadratique, qui ne dissout pas l'oxygène.

2° *Le minium*, Pb_3O_4 . — Le réseau quadratique du minium peut se déformer légèrement, comme celui de PbO rouge, pour devenir orthorhombique, pseudo-quadratique. Il est raisonnable de penser que cette déformation est liée à une petite variation de composition par rapport à la formule Pb_3O_4 .

3° *Le bioxyde*, PbO_2 . — Il est susceptible de perdre de l'oxygène, en phase unique, jusqu'à la composition $\text{PbO}_{1,87}$. Cette variation de composition se traduit seulement par une très faible contraction du réseau suivant le plan de base 001 du prisme quadratique.

4° *Les solutions solides pseudo-cubiques*, PbO_n ($1,33 < n < 1,57$). — Entre $\text{PbO}_{1,33}$ et $\text{PbO}_{1,57}$ s'étend un large domaine de solutions solides, dont l'unité résulte de l'unicité de la structure : toutes ces solutions solides sont, en effet, orthorhombiques, pseudo-cubiques ; elles ne se distinguent les unes des autres que par des valeurs différentes de leurs paramètres d'écart à la symétrie cubique.

Dans ce domaine, la coloration, l'arête α du pseudo-cube, maille élémentaire, et l'écart μ à la symétrie quadratique, varient de façon continue et régulière avec la teneur en oxygène.

Ces solutions solides, désordonnées au voisinage des limites, peuvent s'ordonner autour de la composition Pb_2O_3 lorsqu'on les prépare par oxydation lente des oxydes inférieurs (interprétation de la courbe des variations de ε avec la teneur).

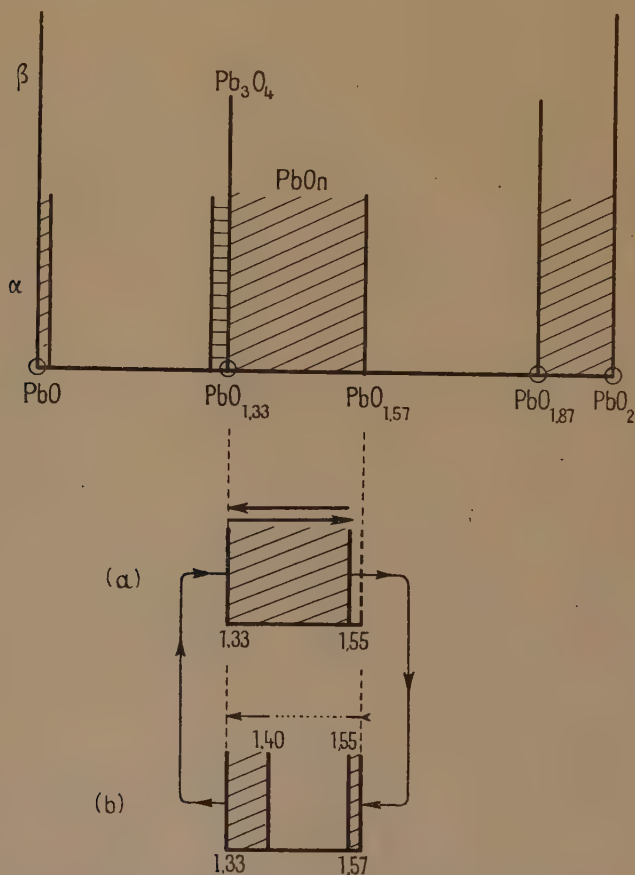


Fig. 21. — Système plomb-oxygène d'après le présent travail.

Les zones hachurées indiquent les domaines de solutions solides, et les petits cercles les composés définis.

Détail du domaine $\text{PbO}_{1.33} - \text{PbO}_{1.57}$. — a) Solutions solides continues entre $n = 1.33$ et $n = 1.55$ (par oxydation lente des oxydes inférieurs).

b) Aspect discontinu du domaine : deux zones de solutions solides désordonnées, $1.33 < n < 1.41$ et $1.55 < n < 1.57$ (par dissociation des oxydes supérieurs).

A l'intérieur du domaine de composition $1,33 < n < 1,55$, ces solutions solides s'oxydent ou se réduisent de façon continue et réversible; par contre, si, au cours de l'oxydation, on dépasse la limite $n = 1,55$, une réduction ultérieure les conduit, par un saut de composition, depuis $n = 1,55$ jusqu'à $n = 1,41$. Ces deux limites sont précisément celles que la courbe des variations de ϵ en fonction de la composition, nous conduit à assigner au domaine à l'intérieur duquel l'état ordonné est réalisable.

Il est bien évident que, suivant que l'on prépare ces phases à partir des oxydes inférieurs ou des oxydes supérieurs, le système prendra l'aspect continu de solutions solides homogènes ou celui de deux domaines étroits de solutions solides désordonnées s'étendant, l'un, entre les compositions $n = 1,57$ et $n = 1,55$, l'autre entre $n = 1,41$ et $n = 1,33$. C'est sous l'un ou l'autre de ces deux aspects, que le système a été décrit par les différents auteurs qui l'ont étudié.

5° *L'oxyde de composition* $\text{PbO}_{1,87}$. — Cet oxyde joue dans les solutions solides pseudo-cubiques le même rôle d'anhydride d'acide, que PbO_2 dans le minium. Son diagramme de rayons X, tout à fait spécifique, ne permet cependant pas de dire s'il doit être considéré comme une variété polymorphe, non stoechiométrique, de l'oxyde puce ou comme un composé défini de formule Pb_8O_{15} .

APPENDICE I

ETUDE THÉORIQUE DU GLICHÉ DE DEBYE-SCHERRER D'UNE SUBSTANCE ORTHORHOMBIQUE PSEUDO-CUBIQUE (*)

A. — GÉNÉRALITÉS

Si nous désignons par $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ les translations élémentaires du réseau direct r , les vecteurs $\vec{A}$, $\vec{B}$, $\vec{C}$, tels que $\vec{A} \cdot \vec{a} = 1 \circ$, $\vec{A} \cdot \vec{b} = 0 \circ$, $\vec{A} \cdot \vec{c} = 0 \circ$, définissent le réseau réciproque R de r . Chaque raie du cliché de Debye-Scherrer représente tous les nœuds N de R situés sur une même sphère O de rayon R_{hkl} .

Supposons que le réseau R se déforme de telle façon que l'ordre n de l'axe de symétrie indépendant, Δn , ($n > 2$ dans les 4 systèmes cristallins dotés d'un axe principal) soit divisé par le diviseur entier m . Les nœuds, N , situés sur la sphère O se séparent en m familles de nœuds $N'_1, N'_2 \dots$ situés sur les sphères $O'_1, O'_2 \dots$.

La position de la raie de Debye-Scherrer, représentant les nœuds N'_2 , peut être définie à partir de celle de la raie représentant les nœuds N'_1 à l'aide de la différence :

$$\Delta R_{2-1}^2 = |h_2 \vec{A} + k_2 \vec{B} + l_2 \vec{C}|^2 - |h_1 \vec{A} + k_1 \vec{B} + l_1 \vec{C}|^2, \quad (3)$$

des carrés des rayons de ces sphères.

Avec R. Faivre, nous appellerons *pseudo-symétrie simple* ce type de déformation. Lorsque, au contraire, plusieurs éléments de symétrie indépendants sont dégénérés au cours de la déformation, nous aurons affaire à une *pseudo-symétrie composée*, qui peut évidemment être considérée comme une suite de pseudo-symétries simples.

Si R est holoédrique et si la déformation est petite, on obtient les intensités relatives des raies issues d'une même raie-limite, en comptant le nombre de nœuds N' de R' , attachés à chacune de ces raies.

(*) Cette étude est une application particulière de la méthode générale développée, par ailleurs, par R. Faivre (19).

B. — ÉTUDE PARTICULIÈRE DU CLICHÉ DE DEBYE-SCHERRER
D'UNE SUBSTANCE ORTHORHOMBIQUE PSEUDO-CUBIQUE

a) *Analyse de la déformation du réseau réciproque.* — La symétrie totale S, des positions des nœuds dans le réseau réciproque, R, d'une substance cubique, peut être définie, à partir des éléments de symétrie indépendants, par l'expression :

$$S = 4 \times 3 \times 2 \times 2.$$

Pour une substance orthorhombique, l'expression de la symétrie totale des positions des nœuds de R s'écrit :

$$S = 2 \times 2 \times 2.$$

L'abaissement de symétrie, lorsqu'un réseau cubique se déforme pour donner un réseau orthorhombique, se réduit à la suppression de l'axe ternaire, que l'on peut représenter symboliquement par :

$$3 \rightarrow 1$$

et à l'abaissement, dans le rapport de 2, de l'ordre de l'axe quaternaire :

$$4 \rightarrow 2.$$

Il est évident, que la déformation globale (pseudo-symétrie composée) peut être décomposée en ces deux déformations élémentaires successives qui constituent chacune une pseudo-symétrie simple.

b) *Etude de la pseudo-symétrie simple, quadratique pseudo-cubique.* — On peut grouper dans le réseau, R, cubique, les 48 homologues d'un nœud, pris en dehors de tout élément de symétrie, en trois familles de 16 nœuds, que nous convenons de représenter par les trois nœuds *hkl*, *lhk*, *klh*. Les homologues appartenant à chacune de ces familles se répètent par les opérations de symétrie dont les opérateurs sont les axes indépendants, autres que L_3 . Les trois chefs de files de ces groupes de nœuds se déduisent l'un de l'autre par la symétrie L_2 .

La déformation de R, qui peut être symbolisée par la suppression de l'axe L_3 , sépare la famille unique de nœuds *hkl* $\curvearrowright$, situés sur une même sphère (O), en trois familles de nœuds *hkl*, situés sur la sphère (O'_1), *lhk* sur (O'_2) et *klh* sur (O'_3).

La raie de Debye-Scherrer unique, qui représente les 48 nœuds *hkl* du réseau cubique, se dissocie en trois raies qui représentent chacune les 16 nœuds appartenant respectivement aux familles *hkl*, *lhk*, *klh*.

Pour déterminer les positions des raies, appliquons la formule (3), en tenant compte de l'orthogonalité des vecteurs $\vec{A}'$, $\vec{B}'$, $\vec{C}'$ (du réseau R quadratique) que l'on peut exprimer :

$$\vec{A}' \cdot \vec{B}' = \vec{B}' \cdot \vec{C}' = \vec{C}' \cdot \vec{A}' = 0$$

et de l'égalité des modules :

$$|\vec{A}'| = |\vec{B}'| = |\vec{C}'| = R_{100}.$$

Le symbole $\vec{A}' \cdot \vec{B}'$ représente le produit scalaire des vecteurs $\vec{A}'$ et $\vec{B}'$.
En prenant : $h_1 k_1 l_1 = hkl$ et successivement :

$$h_2 k_2 l_2 = lkh \text{ et } klh,$$

il vient :

$$\begin{matrix} lkh \\ hkl \end{matrix} \Delta R'^2 = R_{100}'^2 (l^2 - k^2) \left(1 - \frac{C'^2}{A'^2} \right).$$

Posons :

$$\varepsilon = 1 - \frac{C'^2}{A'^2}$$

il vient :

$$\begin{matrix} lkh \\ hkl \end{matrix} \Delta R'^2 = \varepsilon \cdot R_{100}'^2 \cdot (l^2 - k^2)$$

et :

$$\begin{matrix} klh \\ hkl \end{matrix} \Delta R'^2 = \varepsilon \cdot R_{100}'^2 (l^2 - h^2)$$

dans le réseau direct, on a :

$$\varepsilon = 1 - \frac{a'^2}{c'^2}.$$

Le paramètre ε , ainsi défini, représente l'écart de la symétrie quadratique à la symétrie cubique. En effet, lorsque :

$$a' = c' \text{ (maille cubique),}$$

l'on a bien :

$$\varepsilon = 0.$$

Les expressions :

$$\left. \begin{aligned} R_{lhk}'^2 - R_{hkl}'^2 &= \varepsilon \cdot R_{100}'^2 \cdot (l^2 - k^2) \\ R_{klh}'^2 - R_{hkl}'^2 &= \varepsilon \cdot R_{100}'^2 \cdot (l^2 - h^2) \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

mesurent l'écartement entre les composantes quadratiques d'une raie cubique. Cet écartement, proportionnel à ε , est également une fonction simple des indices hkl .

c) *Etude de la pseudo-symétrie simple, orthorhombique pseudo-quadratique.* — La déformation du réseau R, quadratique, en un réseau orthorhombique, peut être symbolisée par la dégénérescence de l'axe quaternaire Δ_4 en un axe binaire.

Cette déformation sépare la famille unique de 16 nœuds hkl , situés sur une même sphère (O'), en deux familles de nœuds hkl , situés sur la sphère (O'_1) et $\bar{h}kl$ sur la sphère (O'_2).

La raie de Debye-Scherrer unique, qui représente les 16 nœuds hkl dans le réseau quadratique, se dissocie en deux raies, représentant chacune les 8 nœuds appartenant respectivement aux familles hkl et $\bar{h}kl$.

Un raisonnement analogue à celui du paragraphe précédent, nous conduit à poser :

$$\cos \gamma = \mu.$$

γ désignant l'angle des vecteurs $\widehat{(\vec{a}, \vec{b})}$ de la maille orthorhombique. Le paramètre μ définit l'écart de la symétrie orthorhombique à la symétrie quadratique ; il est bien nul lorsque $\gamma = \frac{\pi}{2}$ (maille quadratique).

En posant $|\vec{A}''| = |\vec{B}''| = R''_{100}$, on arrive à l'expression suivante de l'écartement des composantes orthorhombiques d'une raie quadratique :

$$R''_{hkl}{}^2 - R''_{\bar{h}kl}{}^2 = 4\mu h k R''_{100}{}^2 \quad (5)$$

d) *Etude de la pseudo-symétrie composée, orthorhombique pseudo-cubique.* — Dans les considérations précédentes, relatives aux pseudo-symétries simples, nous n'avons pas eu besoin de connaître la position des raies du réseau limite par rapport à celles du réseau réel. Mais cette connaissance devient nécessaire lorsqu'on traite un problème de pseudo-symétrie composée.

Le choix des mailles quadratique et cubique est arbitraire. Nous convenons, pour la simplicité des résultats, de choisir des mailles cubique et quadratique telles que le module du vecteur $\vec{A}$, $|\vec{A}| = R_{100}$ de la maille orthorhombique soit conservé au cours des déformations successives :

$$\begin{array}{ccccc} R_{100} & = & R'_c & = & R''_{100}. \\ \text{(cubique)} & & \text{(quadratique)} & & \text{(orthorhombique)} \end{array}$$

Dans le réseau direct r , cette convention devient :

$$\bar{a} = a' = a'' \sin \gamma.$$

Les paramètres d'écart à la symétrie cubique sont alors :

$$\varepsilon = 1 - \frac{a^2 \sin^2 \gamma}{c^2}$$

$$\mu = \cos \gamma.$$

Les relations (4) et (5) nous permettent de prévoir la structure fine de toutes les raies du cliché de Debye-Scherrer d'une substance orthorhombique pseudo-cubique.

La raie hkl , la plus générale, est formée de 6 composantes, représentant chacune 8 nœuds du réseau réciproque (fig. 22).

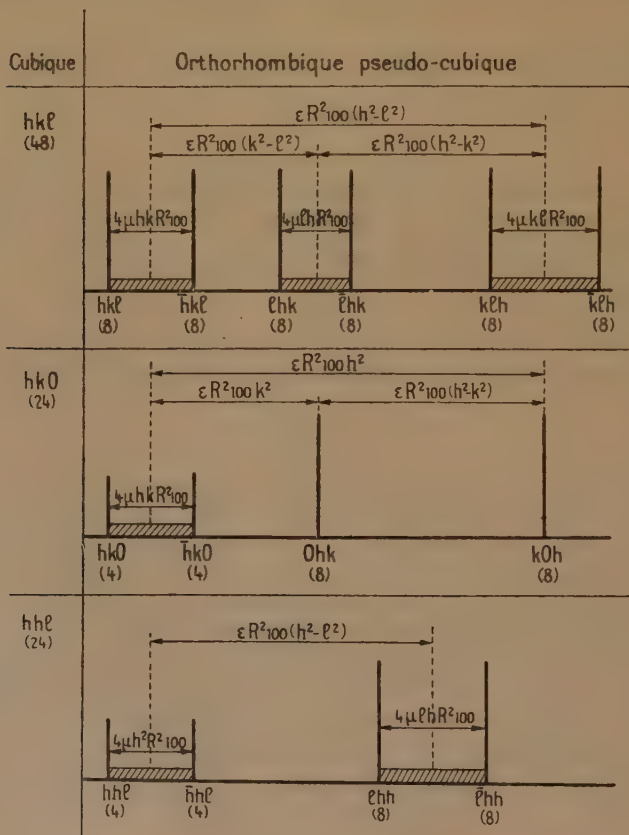


Fig. 22.

Structure fine des raies de Debye-Scherrer d'une substance orthorhombique pseudo-cubique.

Le chiffre placé au-dessous de chaque raie indique le nombre de nœuds du réseau réciproque qui participent à sa formation. Au sein de chaque groupe de raies, issues d'une même raie du réseau-limite, ce nombre mesure très sensiblement les intensités relatives. C'est cette propriété que nous exprimons en représentant chacune de ces raies par un trait dont la hauteur est proportionnelle à ce nombre. Nous avons hachuré les intervalles entre les doubles résultant de la pseudo-symétrie simple quadratique à orthorhombique.

Pour rendre claire la figure, on a choisi arbitrairement μ petit vis-à-vis de ϵ .

On trouve immédiatement le mécanisme de dissociation des raies du réseau-limite cubique, représentant des nœuds, situés sur des axes ou dans des plans de symétrie, en recherchant les conditions pour lesquelles deux ou plusieurs composantes sont confondues dans la première (relations 4) puis, dans la deuxième pseudo-symétrie.

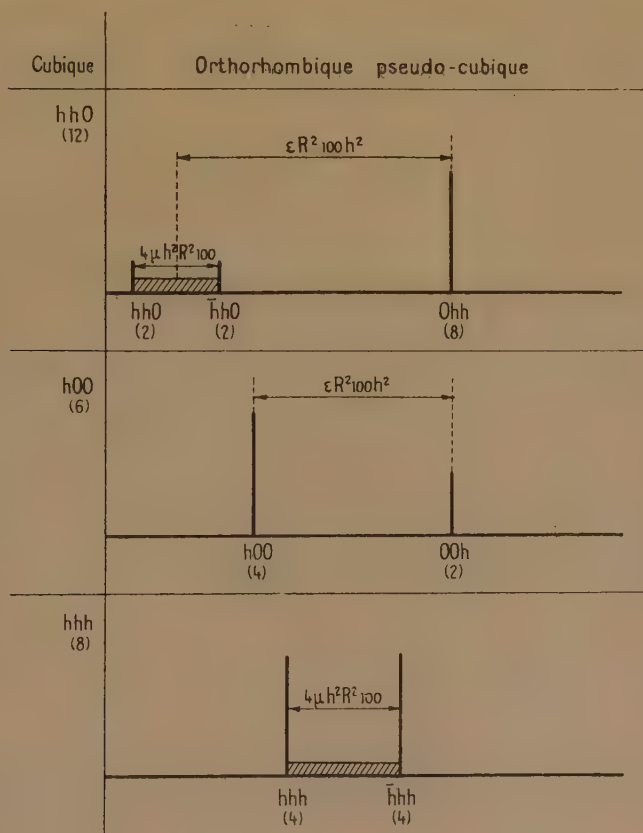


Fig. 22 (suite).

Cas de dissociation particulière :

hko : un seul des 3 dédoublements orthorhombiques se produit.

hhl : deux composantes quadratiques sont confondues.

hho : deux composantes quadratiques sont confondues et ne subissent pas le dédoublement orthorhombique.

hoo : pas de dédoublement orthorhombique ; deux composantes quadratiques sont confondues.

hhh ; dédoublement orthorhombique seul.

simple (relations 5). On obtient les deux conditions suivantes : $h = k \curvearrowright$ et $h = 0 \curvearrowright$. On évalue ensuite le nombre de nœuds représentés par chacune de ces composantes.

Si le réseau réciproque, R , est holoédrique, les intensités relatives des composantes d'une même raie sont proportionnelles (dans les conditions de faible amplitude de la déformation que nous avons énoncées plus haut) au nombre des nœuds qu'elles représentent.

Si le réseau réciproque était hémiedrique, l'hémiedrie n'apparaîtrait pas dans la première pseudo-symétrie ($3 \rightarrow 1$), mais seulement dans la seconde, qui peut supprimer l'axe binaire d'hémiedrie (19). Elle se traduirait par l'inégalité des intensités des deux composantes séparées par le dédoublement orthorhombique. La mesure du rapport de ces intensités, effectuée sur une seule raie, permettrait, alors, de prévoir les intensités relatives de ces composantes orthorhombiques, pour toutes les autres raies du cliché.

La figure 22 résume la discussion : pour la rendre plus claire, nous avons choisi μ petit vis-à-vis de ϵ ; pratiquement les raies peuvent subir des déplacements les unes par rapport aux autres, suivant les valeurs numériques de μ et de ϵ . L'intensité relative des composantes est représentée par les hauteurs des raies. Les hachures permettent de distinguer instantanément les dédoublements (Q) $\rightarrow$ (O), des dissociations (C) $\rightarrow$ (Q). On aperçoit immédiatement la manière, très simple, dont on utilise ce tableau : on examine, d'abord, sur le cliché expérimental toutes les raies dont le mécanisme de dissociation est très simple (hoo) (hhh) — — — ; l'analyse de ce mécanisme permet de prévoir facilement la structure fine des raies qui obéissent à des règles de décomposition plus compliquées.

APPENDICE II

ESSAI SUR LA STRUCTURE ET SUR LA NATURE CHIMIQUE DES SOLUTIONS SOLIDES HOMOGÈNES PSEUDO-CUBIQUES.

Nous avons effectué des mesures de densité des solutions solides pseudo-cubiques, dans le double but de rechercher, parmi elles, le composé défini correspondant à un réseau idéal, parfaitement périodique qui constituerait, en quelque sorte, la charpente de leur structure et de mettre en évidence le mécanisme élémentaire de la variation de composition en phase unique (insertion ou lacunes portant soit sur les oxygènes, soit sur les plombs). Ces mesures permettent, en principe, de résoudre le problème de la constitution physique des solutions solides. Leur nature chimique peut être précisée grâce à l'étude des variations, avec la teneur en oxygène, de leur concentration relative en ions plumbeux, Pb^{++} , et ions plombiques, Pb^{+IV} . Ce sont ces expériences et les conclusions, d'ailleurs incomplètes, auxquelles elles conduisent que nous nous proposons d'exposer ici.

a) MESURES DE DENSITÉ. — 1° *Détermination expérimentale des variations de la densité en fonction de la composition.* — Nous avons effectué les mesures de densité dans un picnomètre à capillaire, la poudre étant immergée dans l'eau, qui n'exerce pas d'action dissolvante sur les oxydes de plomb. Afin d'éviter la suspension de l'oxyde à la surface de l'eau, nous avons aggloméré la poudre sous la forme d'un bâtonnet très compact (23). L'éprouvette est immergée dans le picnomètre rempli à moitié d'eau et dégazée sous vide pendant 24 heures, temps au bout duquel on n'observe plus de dégagement gazeux. Trois mesures, effectuées sur le même produit, ont donné les valeurs suivantes de la densité :

$$\rho_4 = 9,038, 9,025, 9,084.$$

L'erreur relative, moyenne, est de $\pm 0,3$ o/o.

Le tableau II montre les valeurs de la densité pour trois compositions. Il résulte du graphique (fig. 23) que la densité varie linéairement avec la composition.

Mme Mondange, à laquelle nous exprimons nos plus sincères remerciements, a bien voulu vérifier, à l'aide d'une méthode très précise qu'elle vient de mettre au point, deux de ces valeurs : on voit

(tableau II) que ses résultats sont légèrement plus forts que les nôtres, mais qu'ils n'altèrent pas la pente de la droite représentative des variations. Il est important de savoir dans quelle mesure ces chiffres approchent la densité absolue : dans un cas très favorable (verre pilé), la densité d'une poudre, déterminée par Mme Mondange, n'était que de 0,08 o/o inférieure à celle d'un morceau de verre ; dans un cas moins favorable, la densité macroscopique est de 0,6 o/o inférieure à la densité déterminée à partir des données cristallographiques (cas

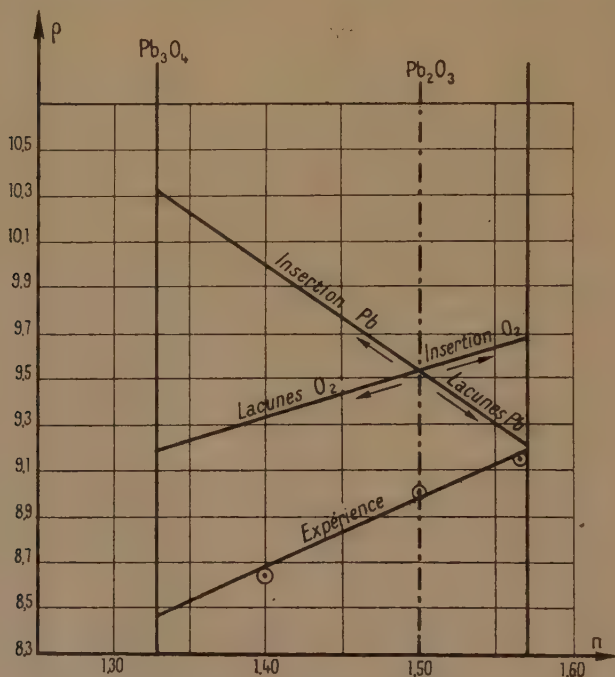


Fig. 23. — Variations de la densité macroscopique ρ de la phase pseudo-cubique avec la composition.

Comparaison avec la densité calculée à partir des données cristallographiques (volume de la maille) et dans les deux hypothèses de structure des solutions solides envisagées par Hägg (masse de la maille). Seule l'hypothèse de l'insertion ou des lacunes portant sur l'oxygène conduit, pour les mesures par diffractions des rayons X, à une courbe très sensiblement parallèle à celle que donnent les mesures directes.

d'un oxyde bien défini). Dans le cas des oxydes de plomb, il paraît donc probable que nos valeurs, à peine inférieures à celles de Mme Mondange, ne sont pas plus de 2 o/o inférieures aux valeurs absolues.

TABLEAU II

*Variation de la densité (mesurée)
des solutions solides pseudo-cubiques avec leur teneur en oxygène.*

n	1,40	1,50	1,57
Katz	$8,68 \pm 0,03$	$9,01 \pm 0,03$	$9,16 \pm 0,03$
Mondange	$8,77 \pm 0,02$		$9,23 \pm 0,02$

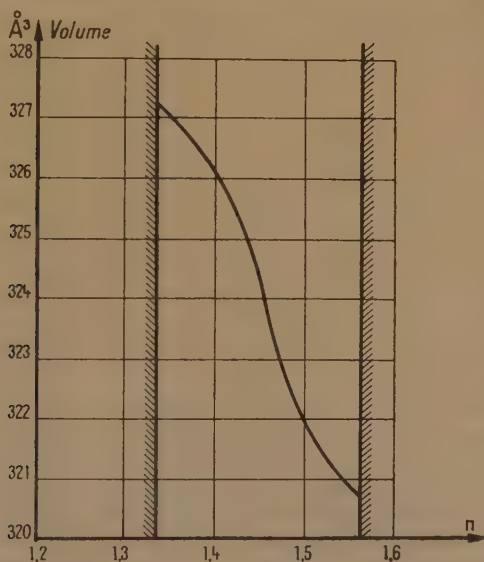


Fig. 24. — Variation du volume V de la maille élémentaire de l'oxyde pseudo-cubique avec sa composition.

On voit que le réseau de la solution solide se contracte lorsque sa teneur en oxygène croît.

2° *Etude des variations du volume moléculaire en fonction de la composition.* — Nos clichés de rayons X nous permettent de calculer le volume V de la maille orthorhombique de l'oxyde pseudo-cubique : c'est le produit $V = a^2 \cdot c \cdot \sin \gamma$. La courbe de la figure 24 représente les variations de ce volume avec la composition. Elle montre que le réseau de l'oxyde se contracte, lorsqu'il y entre de l'oxygène. Nous avons pu mettre en évidence directement cette contraction par une expérience de dilatométrie isotherme (fig. 25).

3° *Détermination du nombre Z de molécules par maille pour les compositions remarquables mises en évidence au chapitre II.* — Nous avons voulu rechercher, parmi les compositions remarquables, mises en évidence au chapitre II, celle qui correspondrait au composé défini fondamental, à réseau idéal parfaitement périodique, dont dériveraient les solutions solides pseudo-cubiques ($1,33 < n < 1,57$) étudiées dans ce chapitre.

Ce composé, Pb_xO_y , doit répondre aux deux conditions suivantes :

α) *Il devrait avoir une formule très simple*, parce que le cliché de rayons X, lui-même très simple, conduit à lui attribuer une maille relativement petite.

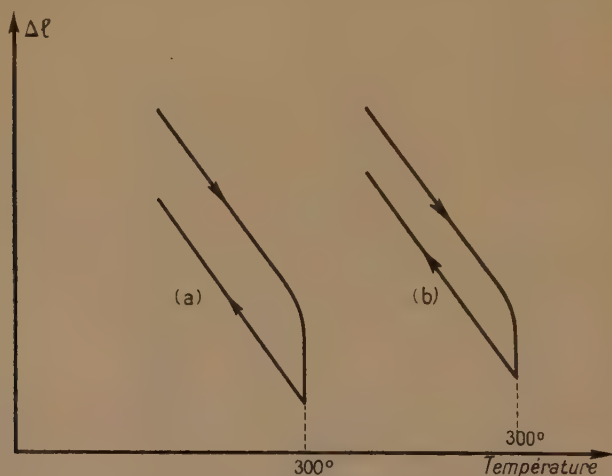


Fig. 25. — Expériences de dilatométrie effectuées sur une éprouvette d'oxyde pseudo-cubique de composition $PbO_{1,40}$.

a) Contraction lente (24 heures) au cours de l'oxydation à l'air à 300° .

b) Contraction dans les mêmes conditions, de l'éprouvette ayant décrit le cycle (a) et dont la composition avait été ramenée préalablement à $PbO_{1,40}$ par un bref chauffage de régénération à 450° . Cette contre-expérience montre bien que la contraction observée au cours de l'oxydation (a) n'était pas du frittage.

β) *Cette maille doit contenir un nombre entier Z de molécules, Pb_xO_y .* — Si ρ est la densité mesurée, M la masse moléculaire, N le nombre d'Avogadro, V le volume de la maille, le nombre de molécules Pb_xO_y , contenues dans la maille, est donné par :

$$Z = \frac{\rho \cdot V \cdot N}{M}.$$

Le tableau III présente les données et les résultats du calcul du nombre Z pour les compositions remarquables signalées au chapitre II.

TABLEAU III

*Calcul du nombre Z de molécules Pb_xO_y
contenues dans la maille de volume V
(déterminé à partir des constantes cristallines).*

Pb_xO_y	Pb_3O_4	Pb_5O_7	Pb_7O_{10}	Pb_9O_{13}	$Pb_{11}O_{16}$
Composition n	1,333	1,400	1,430	1,500	1,571
Volume V_A^3	327,3	326,2	325,2	321,9	320,6
Densité (Mondange).		8,77			9,23
Densité (Katz)	8,50	8,69	8,78	8,98	9,18
Masse moléculaire M_g	685,6	1 148	1 610,4	462,4	1 626,4
Z (Katz)	2,44	1,487	1,068	3,765	1,090
Z (Mondange)		1,501			1,096

Il résulte de ce tableau, qu'aucune des compositions remarquables ne fournit de valeur entière pour le nombre Z, surtout, si l'on tient compte du fait que nos valeurs expérimentales, comme celle de la densité elle-même, sont de 2 o/o trop faibles. Les valeurs par défaut $Z = 1,068$ pour Pb_7O_{10} , et $Z = 1,090$ pour $Pb_{11}O_{16}$, sont évidemment à rejeter, parce que sensiblement supérieures à des nombres entiers. Elles ne satisfont, d'ailleurs, pas à la condition de simplicité de la formule (ci-dessus, 1^{re} condition).

Aucune composition du domaine étudié ne se singularise donc comme celle d'un véritable composé défini, pouvant servir de base à la formation des solutions solides. Ce composé hypothétique serait donc situé en dehors du domaine des solutions solides.

4^o Recherche du mécanisme de la variation de composition en phase unique. — Connaissant le volume de la maille, il suffit de calculer la masse de matière qu'elle renferme, pour obtenir la densité. Cette masse dépend du mécanisme de la variation de composition à partir du composé fondamental. Puisque nous ne connaissons pas le

composé de base, nous ne pouvons pas calculer la densité absolue d'une solution solide, de composition déterminée, à partir de son volume moléculaire. Mais, moyennant une hypothèse sur le mécanisme de formation des solutions solides, nous pouvons calculer la variation de densité, entraînée par une variation donnée de la composition.

Pour raisonner sur un cas concret, prenons arbitrairement le composé Pb_2O_3 , comme composé de base, et supposons, ce qui est erroné d'après le tableau III, que sa maille contienne 4 molécules Pb_2O_3 . Sa densité serait alors :

$$\rho_{4,50} = \frac{462,4}{6,023 \cdot 10^{23} \cdot 321,9 \cdot 10^{-24}} = 9,532$$

très différente de la densité mesurée, 8,98.

Calculons la masse de la maille pour d'autres compositions, dans les deux hypothèses, déjà formulées par Hägg (11) au sujet de $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$. Comme la densité est sensiblement proportionnelle à la composition, nous nous contenterons d'effectuer ce calcul pour une autre composition, $\text{PbO}_{1,40}$ par exemple.

Dans l'hypothèse de l'addition ou de la soustraction d'ions O^{--} , la masse moyenne contenue dans la maille de $\text{PbO}_{1,40}$ serait $M_{(1,40)} = 1\,835$ g.; dans l'hypothèse de l'addition ou de la soustraction d'ions Pb, cette masse serait $M_{(1,40)} = 1\,966$ g. Connaissant le volume de la maille $\text{PbO}_{1,40}$, nous calculons la densité et nous en déduisons sa variation avec la composition dans les deux hypothèses envisagées. La figure 23 montre que la droite, déterminée dans l'hypothèse de l'addition (insertion) et de la soustraction (lacunes) d'atomes d'oxygène, est très sensiblement parallèle à la droite expérimentale.

Nous concluons, que l'addition ou la soustraction d'ions, responsable des variations de composition, porte sur les ions oxygène et non pas sur les ions plomb (fig. 23).

b) *Nature chimique des solutions solides.* — Nous avons déjà signalé que, lorsqu'on attaque les solutions solides pseudo-cubiques par l'acide acétique bouillant, cet acide dissout les ions Pb^{++} et laisse un résidu, constitué par une nouvelle phase de composition $\text{PbO}_{1,87}$. Nous avons effectué une série de dosages du plomb divalent passé en solution par attaque de produits de teneur en oxygène croissante. Il résulte de ces analyses que l'élimination d'un ion oxygène de la solution solide entraîne la réduction d'un ion Pb^{+IV} à l'état d'ion Pb^{++} .

Les solutions solides étudiées s'apparentent étroitement au minium si l'on se place à un point de vue purement chimique. Ce sont des plombates, que l'on pourrait écrire, suivant la notation dualistique, $\text{PbO}_2, x. \text{PbO}$ avec $0,75 < x < 2$.

CONCLUSIONS DE L'APPENDICE II

Nous ne pouvons pas relier les solutions solides pseudo-cubiques ($1,33 < n < 1,57$) à un composé défini dont elles dériveraient, soit par addition, soit par soustraction d'atomes d'oxygène. Cependant, l'attaque à l'acide acétique montre que ces solutions solides doivent être considérées, au même titre que le minium, comme des plombates de plomb, que l'on peut représenter grossièrement par $\text{PbO}_2, x\text{PbO}$; x peut varier entre 0,75 et 2. Ce fait conduit à penser que les variations de teneur en oxygène sont accompagnées par des variations de l'état d'ionisation du plomb. Les phénomènes d'ordre que nous avons décelés ne peuvent donc porter que sur une partie des ions oxygène et sur l'arrangement des ions plomb divalents et tétravalents. Il est évident que les raies de surstructure seraient trop faibles pour être observables.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) A. V. PAMFILOV et IVANCHEVA. — *J. Gem. Chem.* (U. R. S. S.), 1946, **16** 325-330.
- (2) LEBLANC et EBERIUS. — *Z. Physik. Chem.*, 1932, **160**, 129.
- (3) BYSTRÖM. — *Ark. Chem. Min. Geol.*, 1945, **20 A**, n° 11.
- (4) G. CLARK, SCHIELTZ et QUIRKE. — *Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 2305.
- (5) C. HOLTERMANN et P. LAFFITTE. — *C. R. Ac. Sc.*, 1937, **204**, 1813.
- (6) C. HOLTERMANN. — *Ann. Chimie*, 1940, **14**, 121.
- (7) RENCKER (E.). — *Bull. Soc. Chim. France*, 1936, **3**, 981.
RENCKER et BASSIÈRE. — *C. R. Ac. Sc.*, 1936, **202**, 765.
- (8) G. L. CLARK et J. ROWAN. — *Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 1305.
- (9) A. FERRARI. — *Rend. d. Acc. d. Lincei*, 1925, **2**, 186.
- (10) M. SIRAMY. — Diplôme d'Etudes Supérieures, Paris, 1949.
TH. KATZ, M. SIRAMY et R. FAIVRE. — *C. R. Ac. Sc.*, 1948, **227**, 282.
- (11) G. HAGG. — *Z. Phys. Chem.*, 1935, **29**, 95.
- (12) MÜLLER. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1938, **5**, 1162-1165.
- (13) A. GUINIER. — La radiocristallographie. Dunod, Paris, 1945.
Ann. de Phys. 1939, **12**, 161-237.
- (14) P. LACOMBE. — Thèses Paris, 1943.
- (15) R. FAIVRE et G. CHAUDRON. — XI^e Congrès Intern. Chim. Pure et Appl. Londres, 1947, 212/1.
- (16) R. FAIVRE. — *Métaux et corrosion*, février 1947, 258.
- (17) A. J. ROSE. — *Bull. Soc. Franç. Minér.*, 1948, **71**, 15-110.
- (18) A. NICOL. — *C. R. Ac. Sc.*, 1948, **226**, 670.
- (19) R. FAIVRE. — *C. R. Ac. Sc.*, 1948, **227**, 23, 1254;
Bull. Soc. Franç. Minér., 1949, sous presse (50 pages).
- (20) W. PH. TYLER. — Urbana, Illinois, 1938. Thèses.
- (21) S. T. GROSS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 1107.
- (22) BRINDLEY. — *Colloque des réactions de l'état solide*. Paris, oct. 1948.
- (23) LE CHATELIER et WOLOGDINE. — *C. R. Ac. Sc.*, 1908, **145**, 49.
- (24) TH. KATZ et R. FAIVRE. — *Colloque Intern. réactions état solide*. Paris, oct. 1948 et *Bull. Soc. Chim. France*, 1949.
- (25) C. DUVAL. — *Analytica chimica Acta* (sous presse).

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ :

Théorie moderne de l'allotropie.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 1^{er} juin 1949.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
A. CHATELET.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
J. SARRAILH.

